

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert CORRIU

Chef de travaux à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE

Structure de l'acide acétique et de ses dérivés
en solution dans l'acide sulfurique
Mécanisme de la C-Acétylation

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

1961

devant la Commission d'Examen

M. MOUSSERON, Professeur

Président

M^{lle} CAUQUIL, Professeur

M. BOUHET, Professeur

Assesseurs

M. CASADEVALL, Professeur



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555608_0013

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Robert CORRIU

Chef de travaux à la Faculté des Sciences

- - -

1^{re} THÈSE

Structure de l'acide acétique et de ses dérivés
en solution dans l'acide sulfurique
Mécanisme de la C-Acétylation

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'Examen

M. MOUSSERON, Professeur	Président
M ^{lle} CAUQUIL, Professeur	Assesseurs
M. BOUHET, Professeur	
M. CASADEVALL, Professeur	



FACULTE DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Doyen : B. CHARLES-----Mathématiques Pures.

Assesseur : R. JOUTY-----Physique.

Professeurs honoraires :

J. PAVILLARD

R. JACQUES

M. CASTERAS

E. CARRIERE

E. TURRIERE

J. SOULA

G. DENIZOT

Professeurs Titulaires.

M. MOUSSERON-----Chimie Organique

L. EMBERGER-----Botanique

C. BOUHET-----Physique

P. MATHIAS-----Zoologie et Biologie Générale

P. CHATELAIN-----Minéralogie et Cristallographie

M^{elle} O. TUZET-----Zoologie et Biologie Générale

M^{elle} G. CAUQUIL-----Chimie Organique

J. GRANIER-----Physique

J.L. TROCHAIN-----Botanique Coloniale

J. SALVINIEN-----Chimie - Physique

G. COUCHET-----Mécanique Supérieure

J.P. KAHANE-----Analyse Supérieure

M^{elle} A.M. VERGNOUX-----Physique

P. SILBER-----Chimie Minérale

J. AVIAS-----Géologie

P. VIELES-----Chimie

J. RABINOVITCH-----Physique

E. KAHANE-----Chimie Biologique

Professeurs Titulaires : (suite).

J.J. MOREAU ----- Mécanique Rationnelle
J. MOTTE ----- Botanique
R. NOZERAN ----- Botanique

Professeur Associé

E. AKUTOWICZ ----- Mathématiques

Professeurs sans Chaire

M^{me} J. CHARLES ----- Mathématiques
C. CHALIN ----- Physique
R. JACQUIER ----- Chimie
M^{elle} DE POUQUES ----- Botanique
R. LAFONT ----- Physique
I. ASSENMACHER ----- Physiologie animale
P. MURAOUR ----- Géophysique Appliquée

Maîtres de Conférences

J. FALGUEIRETTES ----- Minéralogie
L. EUZET ----- Zoologie
C. ROUMIEUX ----- Mathématiques
J. PERETTI ----- Physique
M. MATTAUER ----- Géologie
P. CAILLON ----- Physique
J. REMY ----- Géologie
G. TOURNE ----- Chimie
H. ANDRILLAT ----- Astronomie
M^{me} VERNET - CORNUBERT ----- Biologie animale
A. BONNET ----- Botanique
P. DEMANGEON ----- Géologie
E. GROUBERT ----- Physique
H. CHRISTOL ----- Chimie

Maitres de Conférences (suite).

M^{me} LAFON ----- Mathématiques

J. ROUZAUD ----- Chimie

Chargés d'enseignement

M. LEFRANC ----- Mathématiques

M. MARTINEAU ----- Mathématiques

Secrétaire Principal : E. SIAU.

A MA FEMME,

A MES PARENTS,

A MON FILS,

A MON MAITRE
MADEMOISELLE LE PROFESSEUR CAUQUIL
Professeur à la Faculté des Sciences
de Montpellier

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON
Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie de Montpellier
Membre correspondant de l'Académie des
Sciences

A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUHET
Professeur à la Faculté des Sciences
de Montpellier

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CASADEVALL
Professeur au Collège Scientifique
Universitaire de Pau

AVANT - PROPOS

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, qu'il me soit permis d'exprimer à mon Maître, Mademoiselle le Professeur CAUQUIL, mon profond respect et ma sincère reconnaissance. Elle m'a accepté dans son laboratoire, et depuis n'a cessé de me manifester sa bienveillance. Je l'en remercie, comme je la remercie très sincèrement des moyens de travail qu'elle a généreusement mis à ma disposition, grâce à l'obstination dont elle fait preuve pour l'amélioration de son service. Je la remercie enfin de sa bienveillance qui fait régner dans son laboratoire une atmosphère de confiance et de cordialité. Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude et de mon attachement.

Monsieur le Professeur MOUSSERON, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Membre correspondant de l'Institut, me fait le grand honneur de présider ce jury de thèse. Je tiens à l'en remercier vivement et à lui exprimer toute mon admiration.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BOUHET, pour la qualité de l'enseignement qu'il m'a donné au cours de mes études, et pour avoir bien voulu siéger à ce jury.

Monsieur le Professeur CASADEVALL s'est particulièrement occupé de cette thèse. C'est lui qui a guidé mes premiers pas dans la recherche, c'est lui qui a conçu l'entreprise de ce travail; il n'a cessé de me prodiguer ses conseils tout au long de sa réalisation. Je tiens à le remercier vivement et à lui dire que sa personnalité scientifique sera toujours pour moi un exemple.

Je remercie également tous mes camarades de travail pour l'aide qu'ils m'ont apportée, tant aux travaux pratiques qu'au laboratoire. Ma gratitude va particulièrement à Monsieur ROUZAUD pour son dévouement à notre communauté et à Monsieur COMMEYRAS pour l'aide qu'il m'a généreusement offerte.

Je ne saurais terminer sans remercier Monsieur GAUFRES qui m'a fait bénéficier de ses solides connaissances sur la technique de l'effet RAMAN et sur la théorie des vibrations moléculaires.

I N T R O D U C T I O N

Au cours de ce travail nous avons examiné le mécanisme de l'acylation aromatique par les halogénures d'acétyle et l'anhydride acétique en utilisant l'acide sulfurique anhydre comme catalyseur.

Il est bien connu que la synthèse des cétones en série aromatique est une réaction acido-catalysée (1). Les catalyseurs utilisés sont, soit des acides protoniques forts : (2 à 7), soit des acides au sens de LEWIS : $AlCl_3$ (8), BF_3 (9) à (13), Cl_4Sn (14, 15), Cl_3Sb , Cl_4Ti (16), etc... Beaucoup de travaux ont été effectués pour essayer de mettre en évidence le mécanisme de cette réaction d'acylation. La caractéristique générale de tous les mécanismes qui ont été proposés est l'action du catalyseur sur l'agent d'acylation donnant naissance à une espèce qui est considérée comme responsable de la réaction. C'est ainsi que, par exemple, beaucoup d'auteurs (19) ont longtemps considéré que la réaction d'acylation s'effectuait par l'intermédiaire d'un ion acylium $R-CO^+$ qui prend naissance grâce à une équation du type :



BROWN et JENSEN (20) ont noté que la plupart des études cinétiques (21 à 28) qui ont été faites sur la réaction d'acylation se heurtent au problème du solvant dont l'ac-

tion mal connue peut orienter de manière totalement différente le déroulement de la réaction. Ces auteurs ont par conséquent étudié la réactivité du chlorure de benzoyle et du chlorure d'aluminium sur le noyau aromatique, en utilisant le chlorure de benzoyle lui-même comme solvant. Au cours de leur travail ces auteurs ont en particulier tenu compte des travaux (29 à 31) qui ont été effectués pour déterminer la structure des complexes d'addition formés par le chlorure de benzoyle et le chlorure d'aluminium. Ce complexe se présente comme l'addition électrophile d'une molécule de chlorure d'aluminium sur l'atome d'oxygène du chlorure de benzoyle. BROWN et JENSEN se sont servis de ce résultat pour formuler les mécanismes possibles de la réaction de benzylation effectuée dans les conditions considérées.

Il nous a semblé que l'étude de la réaction d'acylation acido-catalysée du noyau aromatique devait être entreprise dans une première étape, sur les cas les plus simples. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'orienter notre travail en premier lieu sur la réaction d'acétylation qui se présente en effet comme la réaction d'acylation faisant intervenir les composés les plus simples. Nous avons utilisé en outre les acides protoniques forts comme catalyseurs. En effet, avant de considérer le mécanisme de la réaction, nous avons pensé qu'il était nécessaire d'avoir des renseignements sur la nature de l'espèce responsable de l'acétylation. Pour cela nous avons décidé d'étudier les solutions d'agent d'acylation et de catalyseur.

Dans ces conditions l'action du proton nous semble plus simple à déterminer que celle d'un catalyseur comme le chlorure d'aluminium par exemple. En outre, avec les acides protoniques il existe des fonctions comme par exemple, la fonction d'acidité de HAMMETT qui peuvent permettre de relier la réactivité à l'acidité du milieu. Parmi tous les acides protoniques forts, nous avons choisi d'utiliser l'acide sulfurique, à cause d'un certain nombre de raisons que nous allons examiner.

En premier lieu, cet acide est considéré comme un des acides les plus forts, en outre beaucoup de travaux ont été effectués ayant pour but de déterminer l'état dans lequel sont ionisés les composés dissous dans l'acide anhydre (32) à (60). Cet acide possède une constante diélectrique élevée (61) qui favorise la naissance des ions et leur assure une certaine stabilité. Ces caractéristiques sont particulièrement intéressantes en ce qui concerne la mise en évidence de ces espèces organiques qui existent dans les solutions des différents agents d'acétylation dans l'acide sulfurique.

Dans la première partie de notre travail nous nous sommes donc attachés à déterminer la structure des solutions d'halogénure d'acétyle, d'acide et d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique anhydre. Les spectres de vibration RAMAN nous ont servi à mener à bien cette étude. Nous avons choisi cette technique, tout d'abord parce qu'elle n'a jamais été utilisée jusqu'ici pour l'étude des solutions de composés organiques dissous dans l'acide sulfurique et surtout à cause de sa spécificité. Les méthodes qui ont été utilisées jusqu'à présent (cryométrie, conductivité, spectres U.V.) pour l'étude des solutions des composés dissous dans l'acide sulfurique ne permettent pas de connaître de manière indiscutable la nature des espèces dissoutes. Alors que le spectre de vibration d'un composé est spécifique de ce composé. Notre travail va donc permettre de recouper certains résultats déjà établis et de trancher quelquefois entre des cas litigieux.

Dans le cas où les spectres RAMAN ne nous ont pas permis de déterminer la structure de la solution, de manière totale nous avons fait appel aux spectres d'absorption ultra-violet. La connaissance de la structure des solutions a servi de base à notre étude sur la réactivité des différents systèmes étant donné qu'elle permet de connaître l'état des composés organiques dans des conditions voisines de celles de la réaction.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié la réactivité sur le noyau aromatique des solutions d'halogénures d'acétyle dans l'acide sulfurique et celle des solutions d'acide et d'anhydride acétique. Pour effectuer nos réactions nous avons employé l'anisol qui est un noyau réactif et qui a déjà été utilisé dans les travaux de BRUTON et PRAILL (3) et (4) sur l'étude du mécanisme de l'acylation catalysée par l'acide perchlorique. A partir des résultats de l'étude des réactivité et des données sur la structure nous avons essayé de déterminer la nature de l'espèce responsable de l'acétylation et de tirer des renseignements sur les mécanismes qui sont susceptibles de provoquer cette réaction. Le plan que nous avons adopté est le suivant :

Première Partie

STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ACIDE, D'ANHYDRIDE ET D'HALOGENURE d'ACETYLE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

CHAPITRE I : Structure des solutions d'acide et d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

A - Rappel des résultats concernant le comportement de l'acide sulfurique comme solvant.

- I - Equilibres ioniques existant dans l'acide sulfurique.
- II - Spectres de vibration des espèces ioniques qui existent dans l'acide sulfurique et les oléums.
- III - Etude du comportement de l'acide acétique.

B - Structure des solutions d'acide et d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

I - Etude des solutions d'acide acétique.

- 1) Spectres RAMAN des solutions.
- 2) Spectres RAMAN des solutions d'acide acétique dans l'acide méthane sulfonique.
- 3) Spectres de vibration de l'ion acidium acétique.
- 4) Etude des équilibres et de l'évolution.

II - Structure des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

- 1) Dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.
- 2) Etude des spectres RAMAN.
- 3) Etude des équilibres.
- 4) Etude de l'évolution des solutions.

C - Comparaison des solutions d'acide acétique dans un oléum à celles d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

- I - Comparaison des spectres RAMAN.
- II - Comparaison des spectres U. V.
 - 1) détermination des spectres U.V. des différentes espèces.
 - 2) Etude des spectres des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et d'acide acétique dans l'oléum.
 - 3) Etude d'autres systèmes.
- III - Conclusion.

CHAPITRE II - Structure des solutions d'halogénures d'acétylène dans l'acide sulfurique.

A - Structure des solutions de chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique.

- I - Spectre de vibration du chlorure d'acétylène.
- II - Spectre RAMAN des solutions de chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique.
- III - Spectres U.V. du chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique.

B - Structure des solutions de fluorure et de bromure d'acétylène dans l'acide sulfurique.

- I - Spectre d'absorption I.R.
- II - Conclusion.

CHAPITRE III - Mécanisme de formation des solutions d'anhydride acétique et d'halogénures d'acétylène dans l'acide sulfurique.

A - Rappel des faits expérimentaux.

B - Interprétation des résultats.

- I - Cas des halogénures d'acétylène et de l'acide acétique
- II - Cas de l'anhydride acétique.

1) Hypothèse existante.

2) Hypothèse probable.

III - Nature de l'espèce responsable de la bande d'absorption du spectre U.V.

PARTIE EXPERIMENTALE DES CHAPITRES I, II et III.

A - Spectres RAMAN.

I - Produits utilisés.

II - Spectrographie RAMAN.

III - Solutions.

B - Mesures d'absorption U.V.

I - Produits utilisés.

II - Appareillage.

III - Spectres U.V.

C - Spectres d'absorption I.R.

I - Produits utilisés.

II - Spectres I.R.

Deuxième Partie

REACTIVITE DES SOLUTIONS D'HALOGENURES D'ACETYLE ET D'ANHYDRIDE ACETIQUE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

Introduction.

CHAPITRE IV : Mécanisme de l'acylation de l'anisol par les halogénures d'acétyle catalysée par l'acide sulfurique.

A - Réactivité sur l'anisol des solutions de chlorure d'acétyle et d'acide acétique dans l'acide sulfurique.

I - Etude de la vitesse d'acétylation.

1) Réactions avec l'acide acétique.

2) Réactions avec le bromure d'acétyle.

3) Réactions avec le chlorure d'acétyle.

4) Réactions avec le fluorure d'acétyle.

II - Etude de la vitesse moyenne d'acétylation en fonction de la concentration en acide sulfurique.

1) Vitesse moyenne dans le cas de l'acide acétique et du bromure d'acétyle.

2) Vitesse moyenne dans le cas du chlorure d'acétyle.

- 3) Vitesse moyenne dans le cas du fluorure d'acétyle.

III - Conclusion des résultats obtenus.

B - Analyse des résultats.

- I - Détermination des espèces responsables de l'acétylation.
- II - Etude des mécanismes possibles.

CHAPITRE V : MECANISME DE L'ACETYLATION DE L'ANISOL PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE CATALYSEE PAR L'ACIDE SULFURIQUE.

A - Introduction.

B - Etude de la réactivité.

- I - Mesures de l'avancement de la réaction.
- II - Mesures de vitesse moyenne.
- III - Etude de l'ordre d'introduction.

C - Espèce responsable de l'acétylation.

D - Mécanismes de l'acétylation par l'anhydride acétique.

- I - Généralités.
- II - Réversibilité de la première étape.
- III - Etude des mécanismes possibles.
 - 1) Mécanisme supposant la transposition en acide sulfoacétique.
 - 2) Mécanisme par réaction du sulfate acide d'acétyle.
 - 3) Mécanisme passant par le sulfate neutre d'acétyle.
 - 4) Ions acétylium.

PARTIE EXPERIMENTALE DES CHAPITRES IV et V.

- I - Produits utilisés.
- II - Technique générale de la réaction.
- III - Etude des réactivités des halogénures d'acétyle sur l'anisol.
 - 1) Etude de la vitesse des réactions.
 - 2) Etude de la vitesse moyenne.
- IV - Réaction de sulfonation.
- V - Etude de la réactivité de l'anhydride acétique.
 - 1) Etude de réactivité.
 - 2) Mesures de la vitesse moyenne.
 - 3) Etude de l'influence de l'ordre d'introduction.

- 4) Réactions avec le sulfate acide de potassium.
 - 5) Etude de l'influence de l'acide acétique.
 - 6) Etude de l'influence des ions sulfate acide.
 - 7) Acétylation par le système oléum-acide acétique.
- VI - Acétylation des différents aromatiques.

CONCLUSION.

PREMIERE PARTIE

STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ACIDE, D'ANHYDRIDE ET D'HALOGENURES D'ACETYLE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

-:-:-:-

C H A P I T R E I

STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ACIDE ET D'ANHYDRIDE ACETIQUE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

-:-:-:-

A - RAPPEL DES RESULTATS CONCERNANT LE COMPORTEMENT DE L'ACIDE SULFURIQUE COMME SOLVANT.

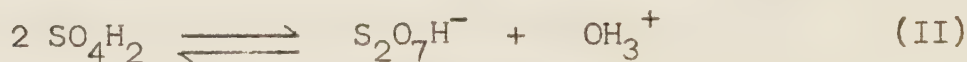
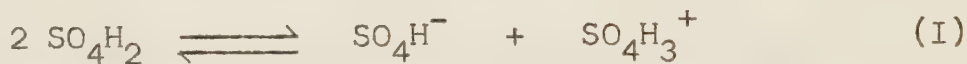
Avant d'exposer nos résultats, il nous paraît intéressant de donner un rapide aperçu des connaissances actuelles sur le comportement de l'acide sulfurique comme solvant (62), et de rappeler les études qui ont été faites sur les spectres de vibrations de l'acide sulfurique, de l'acide pyrosulfite et des ions qui en dérivent.

I - Equilibres ioniques existant dans l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est un liquide fortement associé. Cette association élevée a été mise en évidence par

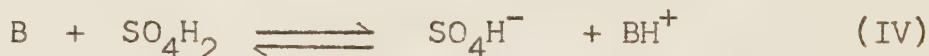
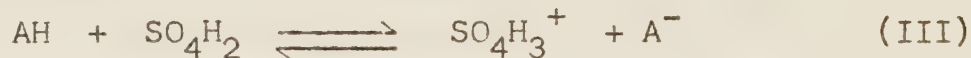
des études sur la viscosité et sur la structure de l'acide à l'état solide (63) ce qui a permis de montrer que chaque molécule est liée par liaison hydrogène à quatre autres molécules. Ce résultat permet en particulier d'expliquer les conductivités anormalement élevées des ions SO_4H^- et SO_4H_3^+ .

Dans l'acide sulfurique anhydre deux équilibres importants (64) prennent naissance : un équilibre d'auto-dissociation (I) et un équilibre (II) d'auto-déshydratation :

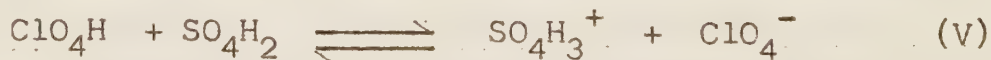


L'équilibre (I) permet en particulier d'expliquer la conductivité très élevée de l'acide sulfurique anhydre.

L'acide sulfurique est un solvant amphotère. Certaines molécules se dissocient comme des acides, d'autres comme des bases. L'équilibre (III) schématise le comportement des acides, l'équilibre (IV) le comportement des bases.



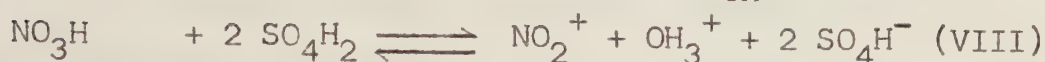
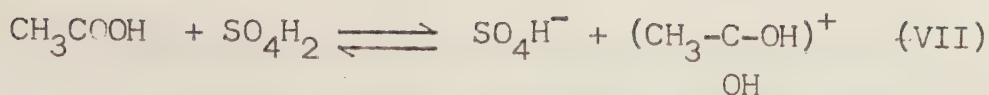
Très peu de substances se comportent comme des acides dans l'acide sulfurique. L'acide perchlorique (65) par exemple se comporte comme un acide faible, l'équilibre (V) étant légèrement déplacé vers la droite.



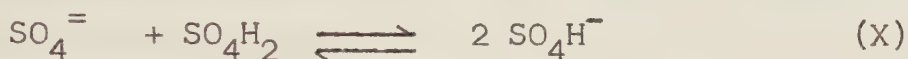
L'acide fluorosulfonique se comporte également comme un acide.



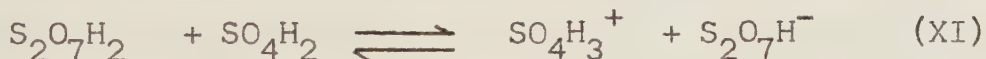
Par contre la plupart des substances se comportent en solution dans l'acide sulfurique comme des bases, en particulier la généralité des composés acides par rapport à l'eau.



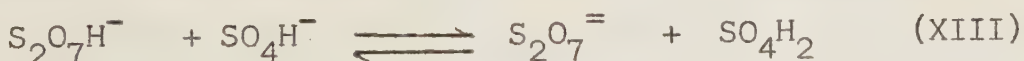
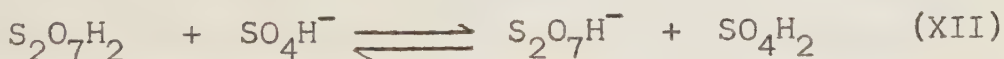
L'examen des solutions de sulfates et de sulfates acides métalliques (66) permet de montrer que l'ion sulfate acide est la base la plus forte existant dans l'acide sulfurique. L'ion sulfate ne peut exister dans l'acide sulfurique anhydre, en effet les sulfates métalliques se dissocient suivant l'équilibre (X).



L'étude des oléums présente également un intérêt particulier, si l'on considère les solutions d'anhydride sulfurique dans l'acide sulfurique, on note l'apparition de l'acide pyrosulfurique $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ et des acides polysulfuriques $\text{S}_3\text{O}_{10}\text{H}_2$ etc... au fur et à mesure qu'augmente la concentration en anhydride sulfurique. L'acide pyrosulfurique se comporte comme un acide faible vis à vis de l'acide sulfurique, il est cependant plus dissocié que l'acide perchlorique (64).



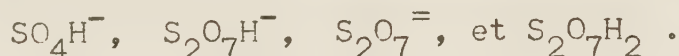
Les acides polysulfuriques sont des acides plus forts que l'acide pyrosulfurique. GILLESPIE (64) par des mesures de cryométrie a mis en évidence les équilibres de dissociation de l'acide pyrosulfurique et de l'ion pyrosulfate acide qui se comporte comme un acide très faible.



Les ions sulfate acide et pyrosulfate neutre représentent donc les bases les plus fortes existant dans l'acide sulfurique.

II - Spectres de vibration des espèces ioniques qui existent dans l'acide sulfurique et les oléums.

Nous allons donner ici un rapide résumé des spectres RAMAN des différentes espèces que l'on rencontre dans les solutions d'acide sulfurique :

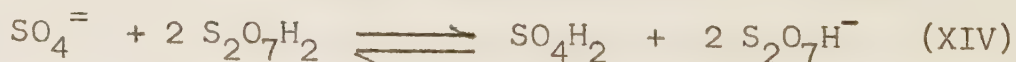


Le spectre de l'acide sulfurique anhydre se présente de la manière suivante :

380-430(m) 543(mf) 917(F) 1146-1160(mF) 1360(f)

Le spectre de l'ion sulfate acide a été étudié sur des solutions aqueuses du sulfate acide de potassium et des mélanges d'acide sulfurique et d'eau (67),(68),(69). La caractéristique du spectre de l'ion sulfate acide est l'apparition d'une raie intense à 1050 cm^{-1} , on note également la disparition de la raie 1146-1160 cm^{-1} qui est attribuée à la molécule de l'acide sulfurique. La raie 917(F) subit un affaiblissement considérable en intensité et un déplacement à 900 cm^{-1} .

Le spectre de vibration de l'acide pyrosulfurique a été donné par MILLEN (70) sur les spectres RAMAN de solutions d'oléum dont la composition correspond à $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$. Cet acide est caractérisé par l'apparition de raies situées à 320 cm^{-1} et à 735 cm^{-1} . Il possède également deux raies communes avec les autres acides polysulfuriques : 1240 et 1440 cm^{-1} . Pour obtenir les spectres des ions pyrosulfate acide et pyrosulfate neutre, MILLEN (70) a étudié des solutions de sulfate acide de potassium et de sulfate d'ammonium dans l'acide pyrosulfurique s'appuyant sur les équilibres suivants :



Le tableau suivant résume les résultats obtenus et donne les raies caractéristiques de la présence des différentes espèces.

SO_4H_2	390-410	540(m)	917(F)	1150(mF)
SO_4H^-	390-410	580(m)	915(f)	1050(tF)
$\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$	325(F)	735(mF)		1240(mF)
$\text{S}_2\text{O}_7\text{H}^-$	325(mF)	735(m)	1083(F)	1210(m)
$\text{S}_2\text{O}_7^=$	325(F)	735(F)	1095(F)	1210(F)

tF = intensité très forte

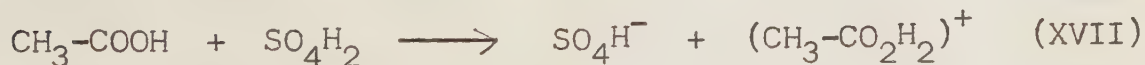
F = forte intensité

m = intensité moyenne

f = faible intensité

III - Etude du comportement de l'acide acétique.

HANZTSCH (71) et ODDO (72) ont étudié à l'aide d'expériences de cryométrie le comportement d'acides carboxyliques dissous dans l'acide sulfurique anhydre et en particulier celui de l'acide acétique. Ils ont obtenu des facteurs i très voisins de 2, ce qui montre la formation de 2 particules par molécule de soluté. Ce résultat peut être expliqué en considérant que l'acide acétique se comporte comme une base dans l'acide sulfurique.



Cette explication se présente évidemment comme la plus probable. Cependant, à notre connaissance l'étude de la dissociation de l'acide acétique dans l'acide sulfurique n'a pas été entreprise en utilisant d'autres techniques. Notre travail va donc présenter l'intérêt de vérifier la validité de l'hypothèse mise en avant par HANZTSCH et ODDO.

B - STRUCTURE DES SOLUTIONS D'ACIDE ET D'ANHYDRIDE ACETIQUE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

I - Etude des solutions d'acide acétique :

Nous avons étudié les spectres RAMAN des solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique anhydre. L'étude de ces solutions avait été entreprise par BRINER et ses Collaborateurs (73). Ces auteurs ne sont arrivés à aucune conclusion valable à cause du fond continu important qui se produit dans chaque spectre et qui est dû à la fluorescence des solutions.

1°) - Spectre Raman des solutions :

Nous avons étudié les spectres RAMAN de l'acide acétique et de l'acide sulfurique anhydre et ceux des solutions obtenues en mélangeant respectivement 0,35 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 2 ; 4 et 10 moles d'acide acétique à 1 mole d'acide sulfurique.

Le spectre RAMAN de l'acide acétique a été étudié par S. FENEANT (74) qui a donné une attribution complète de toutes les raies. Nous donnons ci-dessous schématiquement le spectre RAMAN de l'acide acétique avec l'attribution qui en a été faite, et celui de la solution obtenue en additionnant une mole d'acide acétique à une mole d'acide sulfurique.

δ squelette		δC-OH		νC-C	
444(mF)	600(mF)	617(F)	880(mF)	900(F)	1010(F)
C-OH	ν CH ₃	δ CH ₃		νC = O	
1100(f)	1280(m)	1370(mF)	1430(F)	1670(mF)	1715(f)
	νC = O	ν CH ₃			
	1760(f)	2940(tF)	2986(mF)	3019(mf)	

400-450(m)	580(mF)	623(m)	648(m)	913(m)	1055(F)
1190(f)	1380(mf)	1420(m)	2950(tF)	3020(mF)	

Les densitogrammes sont représentés dans la Figure n° 1.

Si nous comparons le spectre de la solution au spectre de l'acide acétique anhydre, nous constatons la disparition des raies 1670-1720-1760 qui correspondent à la vibration d'allongement du groupement carbonylé de l'acide acétique. Ce fait indique la fixation probable d'un proton sur l'atome d'oxygène du groupement C = O. Ceci pourrait d'ailleurs être confirmé par l'étude des fréquences de vibration de la liaison O - H. Malheureusement, l'appareillage que nous utilisons ne nous permet pas d'étudier la région du spectre où se situe les bandes d'allongement du groupement hydroxyle à cause des nombreuses raies parasites émises par la source utilisée.

En considérant les raies appartenant à l'acide sulfurique dans le spectre de la solution, nous voyons apparaître une fréquence à 1055 cm^{-1} . Cette fréquence est attribuable à l'ion sulfate acide. La présence de cet ion est d'ailleurs confirmée par le déplacement à 580 cm^{-1} de la raie 540 cm^{-1} du spectre de l'acide sulfurique.

Nous notons également la disparition de la fréquence 1150 cm^{-1} qui caractérise l'acide sulfurique moléculaire, et la présence de la raie 410 cm^{-1} commune à l'acide sulfurique et à l'ion sulfate acide.

Ces observations semblent donc confirmer la dissociation de l'acide acétique en solution sulfurique proposée par HANTZSCH (71) et ODDO (72).



Ceci est d'ailleurs en accord avec l'observation

des spectres de toutes les solutions étudiées. Pour des concentrations en acide acétique supérieures à 1 mole on voit apparaître les fréquences du groupement carbonyle, de même que pour les fortes concentrations en acide sulfurique, on aperçoit la raie 1155 cm^{-1} caractéristique de l'acide moléculaire. Cependant, alors que cette raie diminue en intensité, puis disparaît lorsque décroît la proportion d'acide sulfurique, la raie 917 cm^{-1} qui est aussi associée à l'acide sulfurique moléculaire persiste sans changement. Nous pensons que ce fait est certainement dû à ce que l'ion acidium acétique possède une raie à 917 cm^{-1} .

En définitive le spectre de l'ion organique semble donc se composer des raies suivantes :

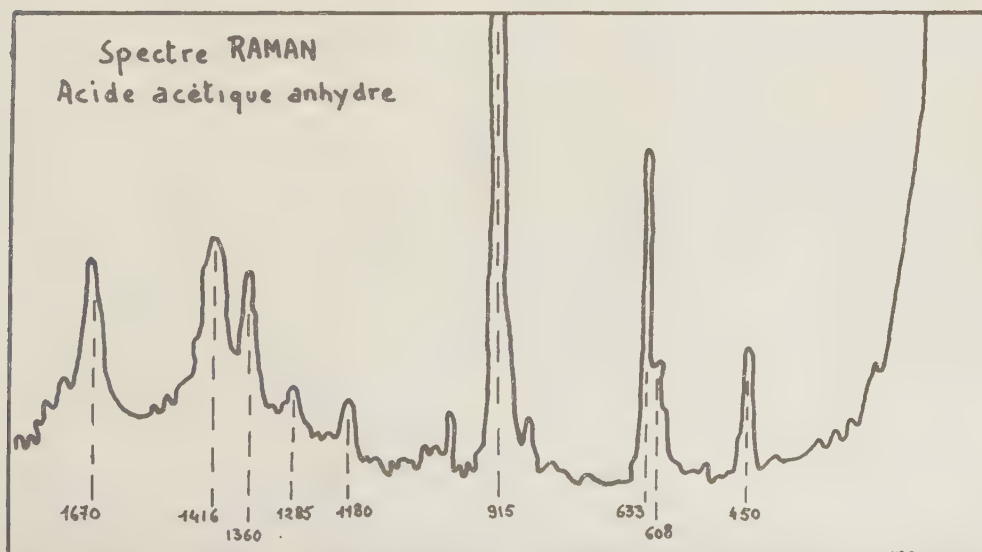
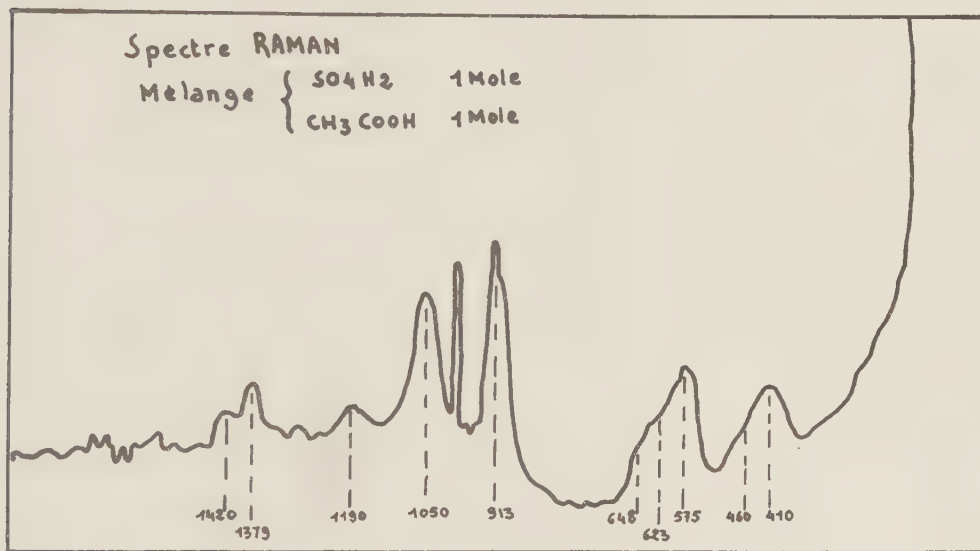
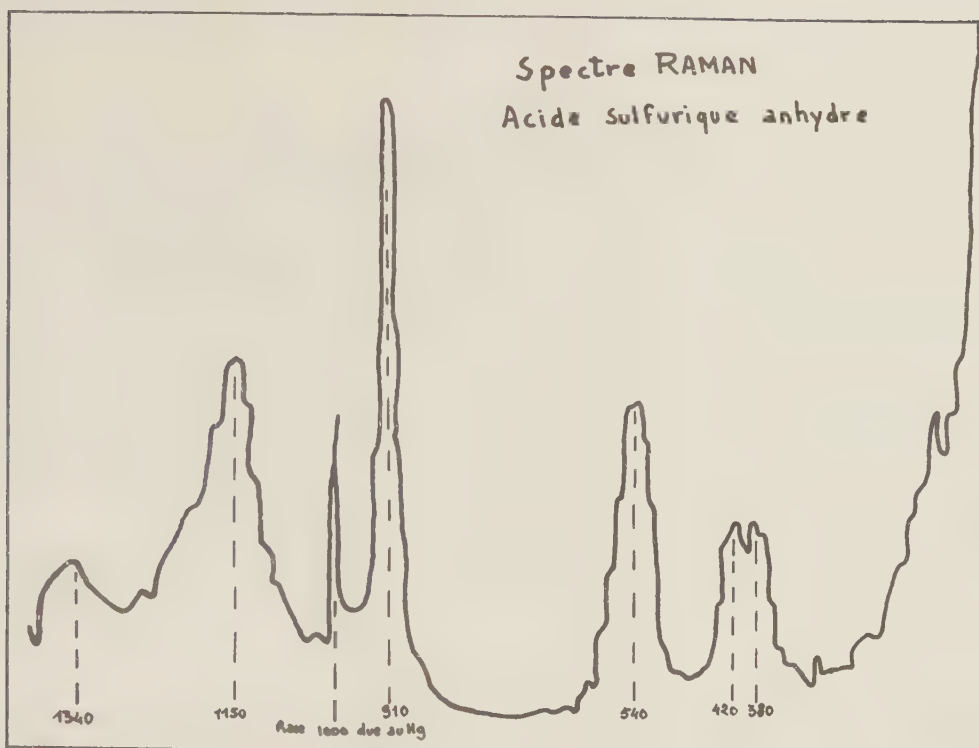
450 cm^{-1} 625 cm^{-1} 648 cm^{-1} 913 cm^{-1} 1190 cm^{-1}
 $1379-1420\text{ cm}^{-1}$ $2950-3020\text{ cm}^{-1}$.

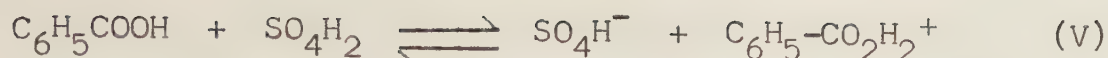
Toutefois, d'une part, pour démontrer que l'ion acidium acétique représente une entité réelle d'autre part pour lever l'indétermination qui subsiste au sujet de la raie située à 913 cm^{-1} , nous avons étudié les solutions d'acide acétique dans un autre acide protonique. Nous avons été amenés à utiliser l'acide méthanesulfonique. Les autres acides protoniques forts en principes utilisables : SeO_4H_2 , ClO_4H etc... présentent quelques inconvénients (jaunissement des solutions, explosion au contact des produits organiques etc...).

2°) - Spectres RAMAN des solutions d'acide acétique dans l'acide méthane sulfonique.

L'acide méthane-sulfonique est un acide moins fort que l'acide sulfurique, il a cependant été utilisé dans des mesures de cryométrie (75) pour déterminer les basicités relatives de composés organiques. L'acide benzoïque par exemple possède en solution dans l'acide méthanesulfonique un facteur i égal à 1,31 faisant ainsi preuve de la dissociation équilibrée (V) alors que la dissociation de cet acide dans l'acide

Fig. I





sulfurique est totale.

Nous avons étudié les spectres RAMAN des solutions de 0,3 ; 0,5 ; 1 ; 1,3 ; 1,5 ; et 2 moles d'acide acétique dans une mole d'acide méthanesulfonique. Les densitogrammes de la figure n° 2 représentent le spectre du solvant pur et celui de la solution équimoléculaire des deux acides.

Le spectre de l'acide méthanesulfonique et celui de l'ion méthanesulfonate (76) se présentent de la manière suivante

340(mF)	479(f)	505(f)	540(mF)	780(mF)	905(f)
1128(mF)	1175(f)	1354(f)	1428(m)	2944(F)	3030(mF)
348(m)	535-562(mF)		790(F)	973(f)	1056(F)
1190(mF)	1428(mF)		2944(F)	3025(mF)	

Celui de la solution équimoléculaire :

340(m)	502(f)	537(mF)	623(m)	646(m)	775(m)
915(F)	1056(mF)	1180(mF)	1380(f)	1430(mF)	2944(F) 3025(mF)

Dans le spectre de la solution nous voyons apparaître une fréquence à 1056 cm^{-1} qui caractérise l'ion méthanesulfonate. Cet ion est également mis en évidence par le fait qu'il n'apparaît plus dans le spectre de la solution qu'une raie à 1180 cm^{-1} que l'on rapproche de la raie 1190 cm^{-1} de l'ion méthane sulfonate. Alors que dans le spectre de l'acide on trouve deux raies l'une de forte intensité à 1128 cm^{-1} , l'autre d'intensité plus faible à 1174 cm^{-1} . Quant à l'ion acidium acétique sa présence est confirmée par la disparition des fréquences C=O de l'acide acétique dans le spectre de la solution et par l'apparition des raies 625 cm^{-1} et 645 cm^{-1} que nous avons déjà rencontrées dans les solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique.

Cette étude nous confirme l'existence de l'ion acidium acétique en tant qu'espèce ionique libre. Si nous considérons maintenant la région du spectre aux environs de 900 cm^{-1} , nous voyons que l'acide méthanesulfonique possède une faible raie à 902 cm^{-1} , alors que l'ion méthanesulfonate n'en possède aucune dans cette région. Le spectre de la solution équimoléculaire des deux acides possède une raie relativement intense à 915 cm^{-1} . Cela démontre bien que cette raie est attribuable à l'ion acidium-acétique.

3°) - Spectre de vibration de l'ion acidium-acétique

L'étude précédente nous a permis d'obtenir le spectre de l'ion acidium-acétique qui se présente de la manière suivante :

450(f)	623(m)	648(m)	913(F)
1190(m)	1380-1420	2950(F)	3020(m)

Un certain nombre de ces fréquences sont attribuables aux vibrations des liaisons C-H du groupement CH_3 (75) (77). En particulier les raies 2950 et 3020 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'allongement symétrique et dégénérée de la liaison C-H, alors que les raies 1380 et 1420 cm^{-1} se rapportent aux vibrations symétrique et dégénérée de déformation de la même liaison.

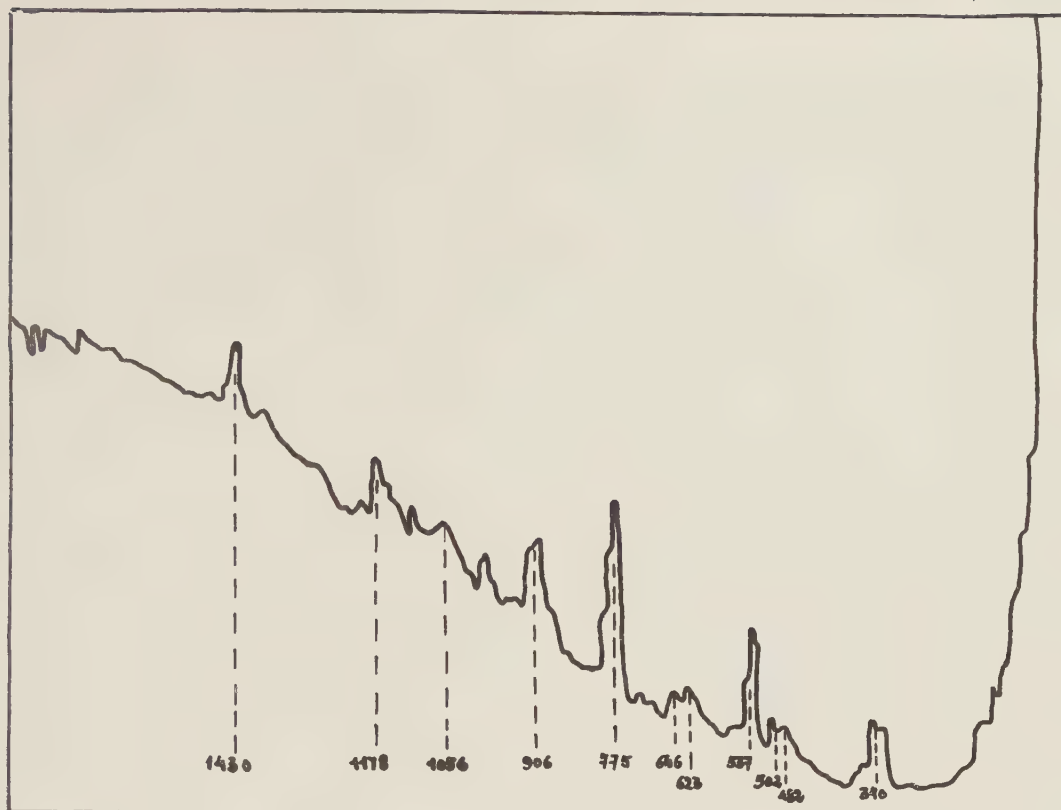
En ce qui concerne l'attribution des autres vibrations nous nous sommes appuyés sur l'analogie de ce spectre avec le spectre de l'ion acétate.

Le spectre de l'ion acétate étudié par ITO et BERNSTEIN (78) se représente ainsi :

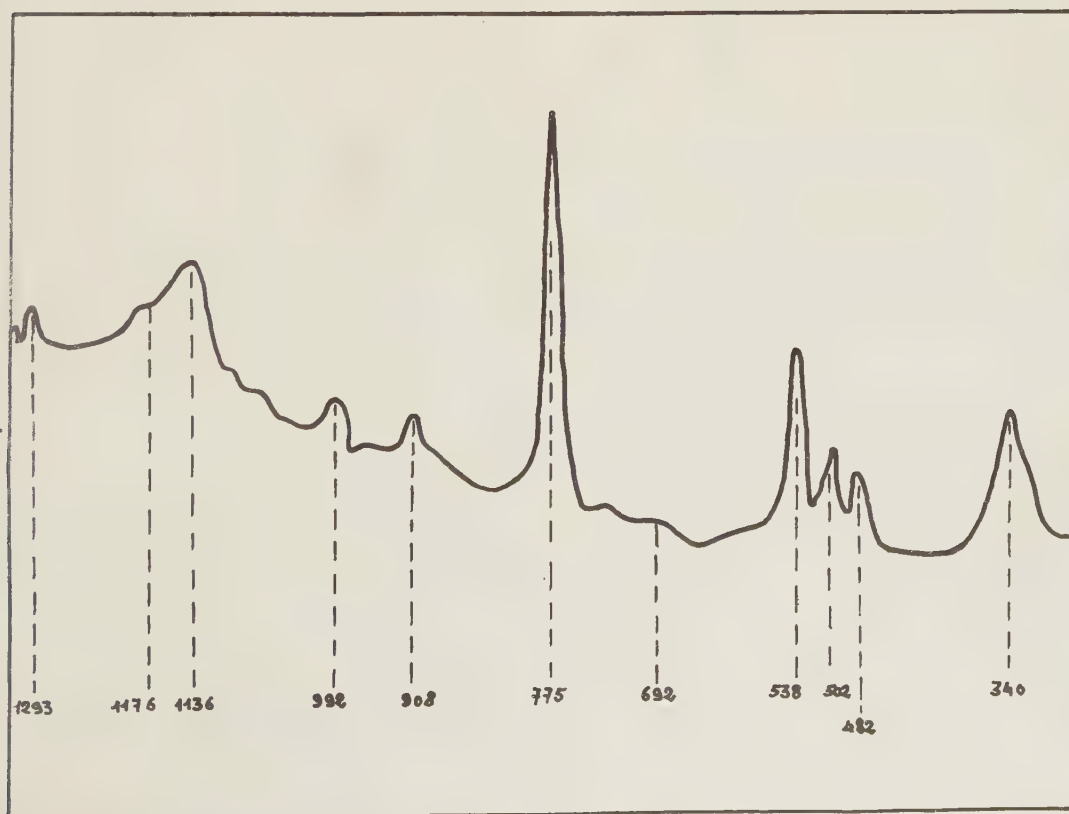
δ squelette hors-plan	δ squelette	$\delta\text{ C=O}$	$\nu\text{ C-C}$	$\delta\text{ CH}_3$	$\nu\text{ C-O}$
471(f)	621(m)	649(m)	927(F)	1344(m)	1414(mF)
$\delta\text{ CH}_3$			$\nu\text{ CH}_3$		
1429(m)	1456(m)	2933(F) 2980 3013			

Nous constatons que les deux spectres sont très

Fig.II



Spectre RAMAN Mélange { $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 1 Mole
Acide Acétique 1 Mole



Spectre RAMAN de $\text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H}$

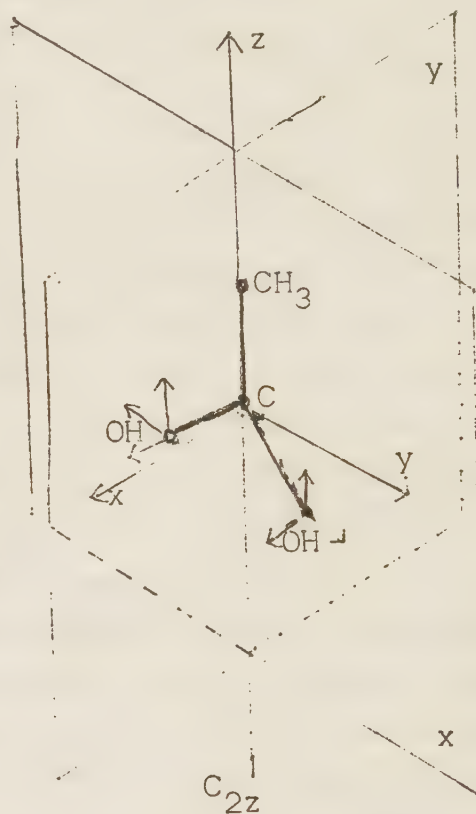
voisins, aussi bien au point de vue de la position que de l'intensité des raies. En faisant l'approximation classique que les atomes d'hydrogène sont suffisamment petits et les vibrations des liaisons C-H et O-H suffisamment rapides pour que les groupements CH_3 et OH soient assimilés à des atomes, l'ion acétate et l'ion acidium acétique peuvent être représentés sous la forme de molécules $\text{X} - \text{X} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Z} \\ \searrow \text{Z} \end{smallmatrix}$ appartenant au groupe de symétrie C_{2v} . Les masses des atomes et les constantes de force des liaisons sont très voisines dans le cas des deux ions envisagés, le groupe de symétrie est en outre le même, nous allons donc pouvoir nous appuyer sur les résultats connus dans le cas de l'ion acétate pour attribuer les fréquences du spectre de l'ion acidium acétique. Nous nous sommes également servis des tableaux récapitulatifs donnés par J.P. MATHIEU (79) dans son ouvrage.

Une molécule du type $\text{X} - \text{X} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{Z} \\ \searrow \text{Z} \end{smallmatrix}$ présente 6 vibrations fondamentales qui correspondent à des mouvements particuliers de la molécule. Pour attribuer ces fréquences il est nécessaire de considérer les éléments de symétrie de la molécule et les types des mouvements qui y sont rattachés. Cet ion comporte deux atomes sur l'axe C_2^Z qui sont notés α_z et deux atomes sur le plan σ_x qui se déduisent l'un de l'autre par opération de symétrie et que l'on note ω_x . La molécule peut donc être représentée par $2 \alpha_z + \omega_x$. En considérant l'axe C_2^Z et le plan de la molécule σ_x comme éléments de symétrie caractéristiques le tableau s'écrit de la manière suivante : (voir page suivante).

Aucune de ces vibrations n'étant interdite en Raman le spectre comportera donc six raies que l'on classe : trois raies correspondant à des vibrations totalement symétriques du type A_1 , deux à des vibrations antisymétriques par rapport à l'axe C_2^Z et au plan σ_y situées dans le plan σ_x et notées B_2 , et une à une vibration symétrique par rapport au plan σ_y et antisymétrique par rapport à l'axe et au plan σ_x .

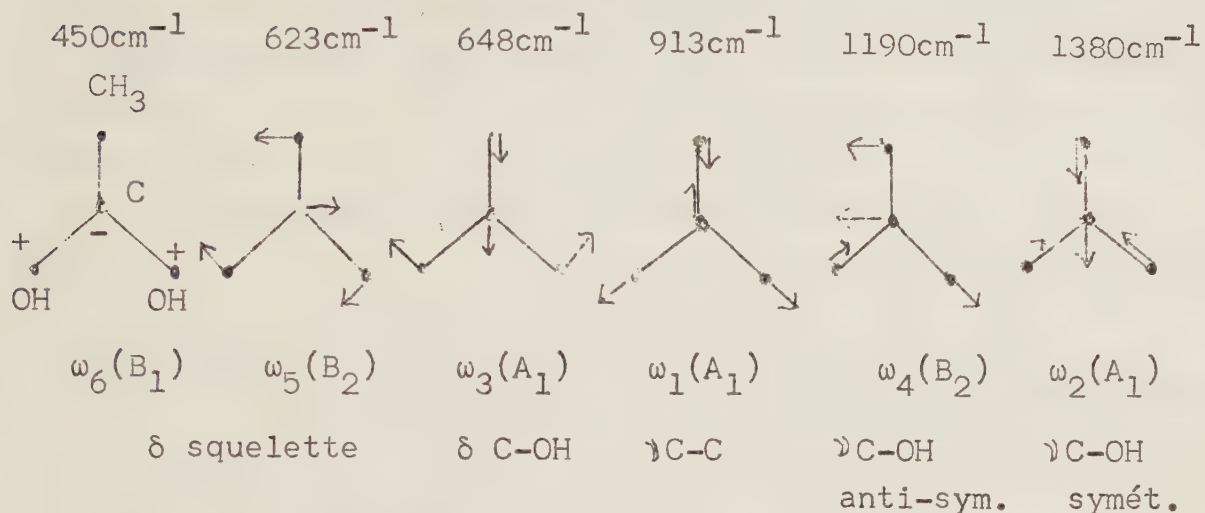
notée B_1 . Au total trois vibrations A_1 correspondant à des raies polarisées et trois autres vibrations correspondant à des raies dépolarisées.

		degré de liberté				vibration	
C_2	σ_x	σ_y	ω_x	α_z		type	Nb
S	S	S	2_{yz}	1_z	T_z	A_1	3
S	a	a	1_x	0	R_z	A_2	0
a	S	a	2_{yz}	1_y	$T_y R_x$	B_2	2
a	a	S	1_x	1_x	$T_x R_y$	B_1	1



Nous devons donc retrouver six raies dans le spectre de l'ion étudié. Or le spectre que nous possédons ne comporte que cinq fréquences. Le sixième fondamental va nous être donné par l'examen des fréquences de la région $1380-1420\text{ cm}^{-1}$ où se situent les fréquences de déformation du groupement CH_3 . En effet, dans le spectre de l'acide acétique la raie 1420 cm^{-1} est beaucoup plus intense que la raie 1380 cm^{-1} , alors que dans le spectre de l'ion l'ordre des intensités est totalement inversé. Cela nous amène à penser qu'à 1380 cm^{-1} se situe aussi une raie attribuable à une vibration de l'ion, vibration qui se superpose à la raie 1380 cm^{-1} du groupement CH_3 , d'autant plus qu'aucune modification n'est observée en ce qui concerne les vibrations d'allongement C-H du groupement CH_3 aussi bien en position qu'en intensité, entre les spectres de l'acide acétique et de l'ion acidium acétique.

En définitive l'attribution des raies du spectre de l'ion $(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+$ peut se représenter ainsi :



Nous utilisons la notation employée par HERZBERG (80) pour les vibrations d'une molécule XYZ₂ et nous représentons au-dessous quelle est la liaison essentiellement impliquée dans le mouvement considéré. (Le sigle δ correspond à une vibration de déformation et ν à une vibration d'allongement).

La raie 1380 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique d'allongement de la liaison C-OH. Dans le spectre des alcools cette fréquence est située au maximum à 1200 cm^{-1} . Dans le spectre de l'ion acétate elle est située à 1414 cm^{-1} . Les liaisons carbone-oxygène de l'ion acétate peuvent être en effet considérées comme intermédiaire entre la simple et la double liaison C O. En ce qui concerne l'ion acétate la fréquence de vibration de la liaison C - OH est relativement voisine de la fréquence observée pour l'ion acétate. Ce fait est très intéressant car il nous montre que la liaison C-OH possède donc un caractère partiel de double liaison. Nous ne sommes pas en présence d'un carbocation dont

la charge positive est uniquement portée par l'atome de carbone, mais d'un ion dont la charge est régulièrement répartie entre les atomes de carbone et d'oxygène, avec formation d'une orbitale π entre l'atome de carbone et les atomes d'oxygène, conférant à chacune des liaisons $C...O$ un caractère partiel de double liaison.

Afin de confirmer l'attribution que nous avons faite, nous avons étudié l'état de polarisation (*) des raies du spectre de l'ion acidium acétique.

Les spectres que nous obtenons possèdent un fond continu important. Malgré cela nous avons réussi à observer deux raies fortement polarisées : elles sont situées à 913 et 1055 cm^{-1} . La raie à 1055 cm^{-1} est la raie caractéristique de l'ion sulfate acide. La raie 913 cm^{-1} est beaucoup plus intéressante. En effet à cette raie a été attribuée une vibration totalement symétrique de l'ion acidium-acétique, caractéristique de la liaison carbone-carbone. Dans le spectre de l'ion acétate on retrouve à 927 cm^{-1} une raie de forte intensité et aussi fortement polarisée. L'état de polarisation de la raie 913 cm^{-1} confirme donc l'analogie existant entre les ions acétate et acidium acétique, il justifie du même coup l'attribution que nous avons faite pour le spectre de l'ion acidium acétique.

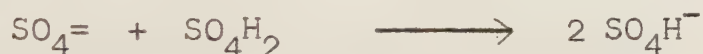
4°) - Etude des équilibres et de l'évolution.

Il nous a paru intéressant de savoir si une solution d'acide acétique dans l'acide sulfurique évoluait de ma-

(*) Nous remercions M. GAUFRES qui a mis aimablement à notre disposition le montage qu'il utilise pour déterminer les facteurs de dépolarisation.

nière sensible au cours du temps. Nous avons donc effectué une solution équimoléculaire des deux acides et nous avons considéré le spectre RAMAN de cette solution immédiatement, 1 heure, 8 heures et 24 heures après. Nous n'avons constaté aucune modification dans les spectres si ce n'est une augmentation du fond continu dû au vieillissement de la solution.

Les mesures de cryométrie semblent donner des réactions totales, il peut être intéressant de savoir exactement ce qui se passe en solutions concentrées. Nous avons essayé de déplacer l'équilibre en ajoutant du sulfate d'ammonium à la solution. GILLESPIE (66) a montré que le sulfate d'ammonium se dissocie en solution dans l'acide sulfurique de la manière suivante :



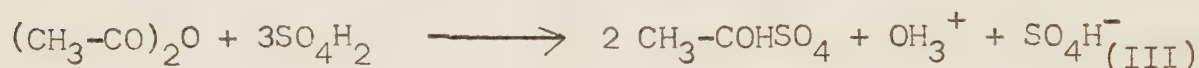
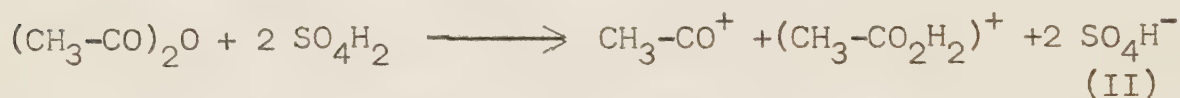
Ajouter du sulfate d'ammonium à une solution d'acide acétique dans l'acide sulfurique revient donc à augmenter la concentration en ions sulfate acide.

Il aurait été intéressant de voir si l'on assistait à un déplacement de l'équilibre faisant apparaître de l'acide acétique libre. Nous avons fixé notre étude sur les bandes $\text{C}=\text{O}$ de l'acide acétique. Nous n'avons pas aperçu de déplacement de l'équilibre. Cependant la solubilité du sulfate d'ammonium dans l'acide acétique étant faible nous ne pouvons en tirer de conclusion importante. Simplement nous pouvons dire que l'équilibre est fortement déplacé vers la droite et qu'il n'est pas sensible aux faibles variations de la concentration en ion sulfate acide. Les spectres sont donnés à la figure III.

II - Structure des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

1°) - Dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

Des mesures de cryométrie effectuées par GILLESPIE (81) ont montré que le facteur i obtenu sur les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique était égal à 4. L'auteur donne deux explications possibles pour ce mode de dissociation :

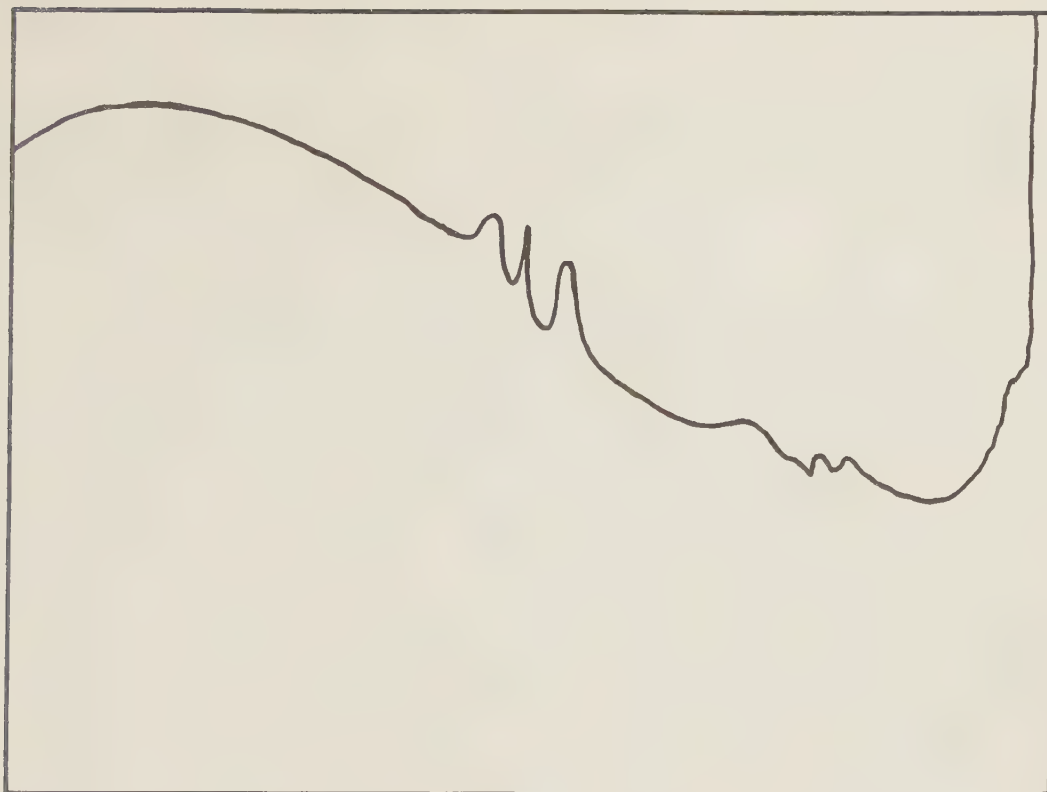


Le deuxième mode de dissociation est considéré comme peu probable par l'auteur parce qu'il implique la formation préalable de l'acide carboxylique et que cet acide n'a aucune tendance à former un sulfate acide d'acyle. Dans une publication suivante LEISTEN (82) a proposé une autre explication. En effet les mesures de conductivité (83) des solutions des anhydrides dans l'acide sulfurique correspondent à la formation d'un seul ion sulfate acide par molécule de soluté. Cette nouvelle hypothèse suppose la déshydratation de l'acide sulfurique par l'anhydride carboxylique dissous :

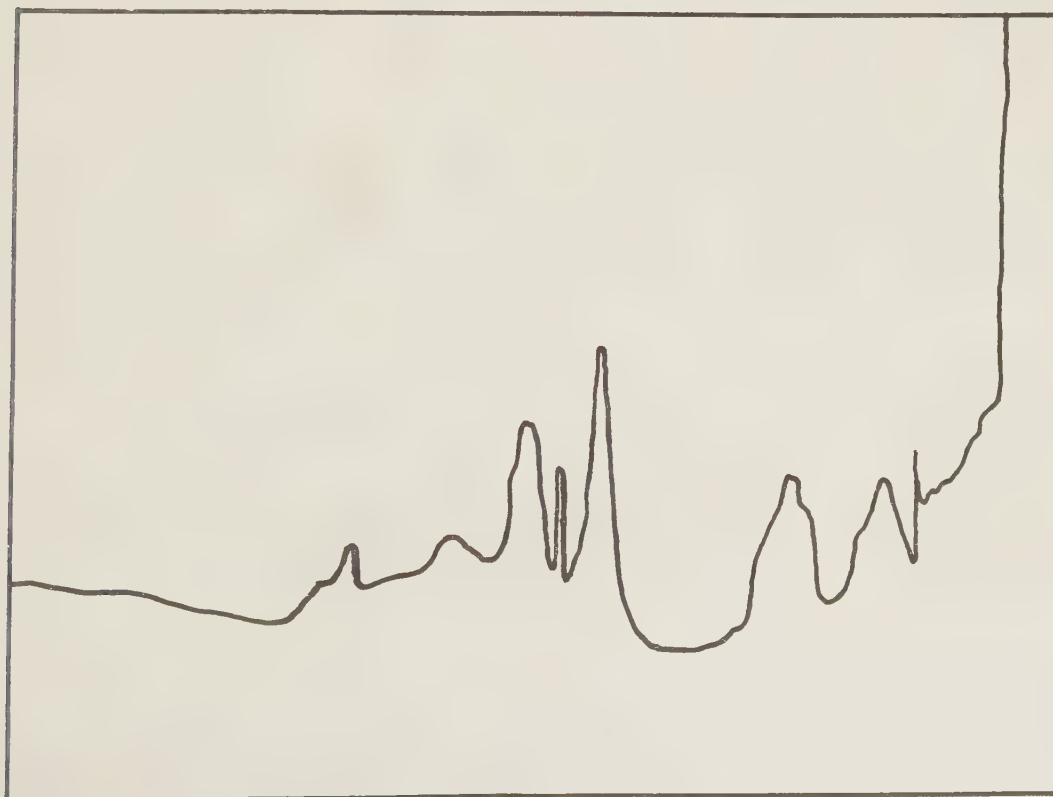


Les mesures de cryométrie et de conductivité n'ont donc pas permis d'élucider de manière indiscutable le problème de la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Les équations (II), (III) et (IV) représentent toutes trois des hypothèses possibles, la plus probable étant

Fig. III



SPECTRE RAMAN SO_4H_2 10 ACOH_4 $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 3.9%



SPECTRE RAMAN SO_4H_2 10 ACOH_4

cependant l'équation (IV). L'étude spectrale des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique permettra peut-être de lever cette indétermination.

2°) - Etude des spectres RAMAN :

L'étude des spectres RAMAN des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique présente un double intérêt : d'une part celui de lever l'indétermination sur l'état de ces solutions, d'autre part celui de contribuer à la connaissance de l'acétylation. Nous avons étudié les spectres RAMAN des solutions de 0,04 ; 0,06 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; et 0,33 mole d'anhydride acétique dans une mole d'acide sulfurique anhydre. Les solutions sont fluorescentes, ce qui provoque un fond continu très important. C'est d'ailleurs pour cette raison qu'il ne nous a pas été possible d'étudier des solutions de concentration plus élevée en anhydride acétique.

Le spectre de l'anhydride acétique pur se représente de la manière suivante :

353(mf)	418(f)	515(f)	555(f)	600(f)	640(m)
665(mF)	768(mF)	795(mF)	1000(f)	1210(f)	1360(mF)
1420(mF)	1770(mF)	1805(mF)	1815(mF)	2950(F)	3020(mf)

Nous allons examiner en particulier le spectre de la solution de 0,1 mole d'anhydride acétique dans une mole d'acide sulfurique . Dans la figure (IV) nous donnons le densitogramme de ce spectre en même temps que celui du spectre de l'anhydride acétique.

La première constatation que nous faisons est la disparition de toutes les raies du spectre de l'anhydride acétique. Ce fait montre bien que les deux composés ont réagi et que la structure de l'anhydride acétique a été rompue : l'action de l'acide sulfurique ne se borne pas ici à un transfert de proton.

Si nous considérons le spectre de cette solution par rapport au spectre de l'acide sulfurique anhydre, nous sommes

amenés à faire un certain nombre de remarques que nous résumons ici :

a) Nous voyons apparaître une fréquence d'intensité moyenne à 320 cm^{-1} et une autre de faible intensité à 732 cm^{-1} . Ces deux raies se retrouvent en général dans les spectres des oléums sulfuriques. MILLEN (70) a montré qu'elles sont caractéristiques de l'acide pyrosulfurique et des ions pyrosulfate acide et pyrosulfate neutre. Ce fait est par ailleurs confirmé par l'élargissement jusqu'à 1200 cm^{-1} de la raie 1150 cm^{-1} de l'acide sulfurique moléculaire.

b) Nous notons en outre l'élargissement jusqu'à 450 cm^{-1} de la raie $390\text{-}430\text{ cm}^{-1}$ de l'acide sulfurique. Cela doit certainement correspondre à l'apparition d'une raie faible et diffuse.

c) A 625 cm^{-1} nous voyons apparaître une raie d'intensité moyenne.

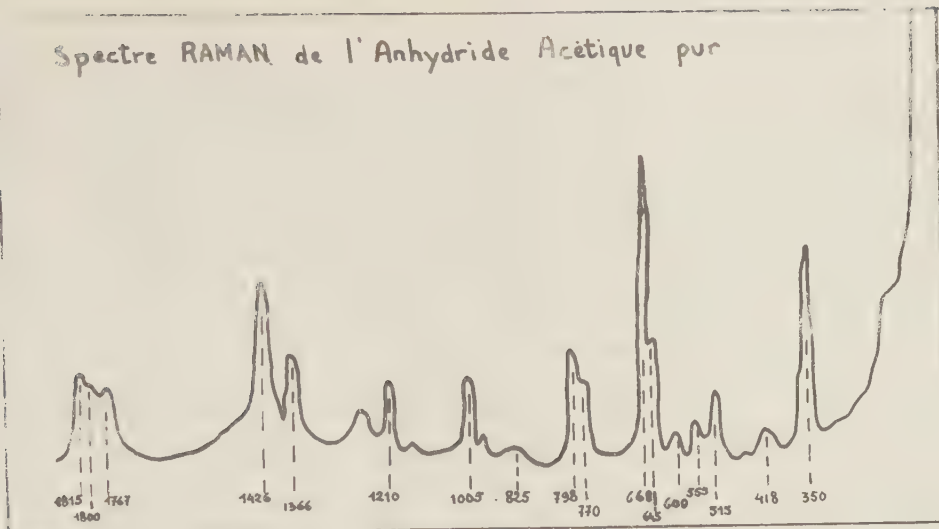
d) Les vibrations d'allongement et de déformation symétrique et dégénérée du groupement CH_3 apparaissent respectivement à $2950\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ et $1380\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$.

e) Alors que la raie 1150 cm^{-1} qui caractérise l'acide sulfurique moléculaire a faibli en intensité par rapport au spectre de l'acide pur, la raie 913 cm^{-1} , également associée à l'acide moléculaire maintient son intensité. Cette remarque, ainsi que les trois remarques précédentes, nous permet de conclure à la présence de l'ion acidium acétique dans la solution étudiée, conformément aux résultats déjà obtenus dans l'étude des solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique.

f) Nous voyons également apparaître deux raies d'intensités inégales à 1055 et 1100 cm^{-1} . La première correspond à la présence d'ion sulfate acide dans la solution. Quant à la deuxième : nous pensons qu'elle indique la présence de l'ion pyrosulfate neutre. MILLEN (70) a en effet

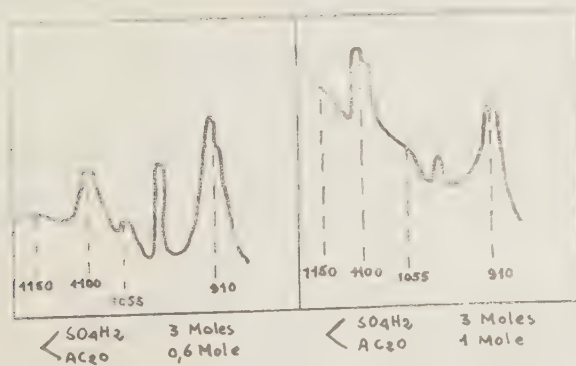
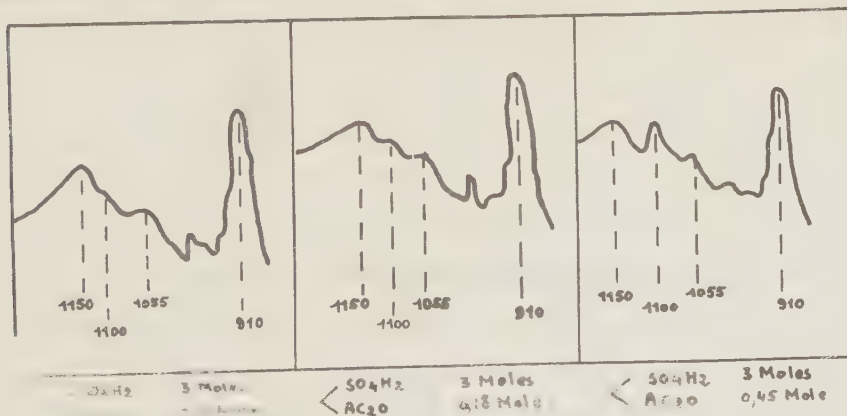
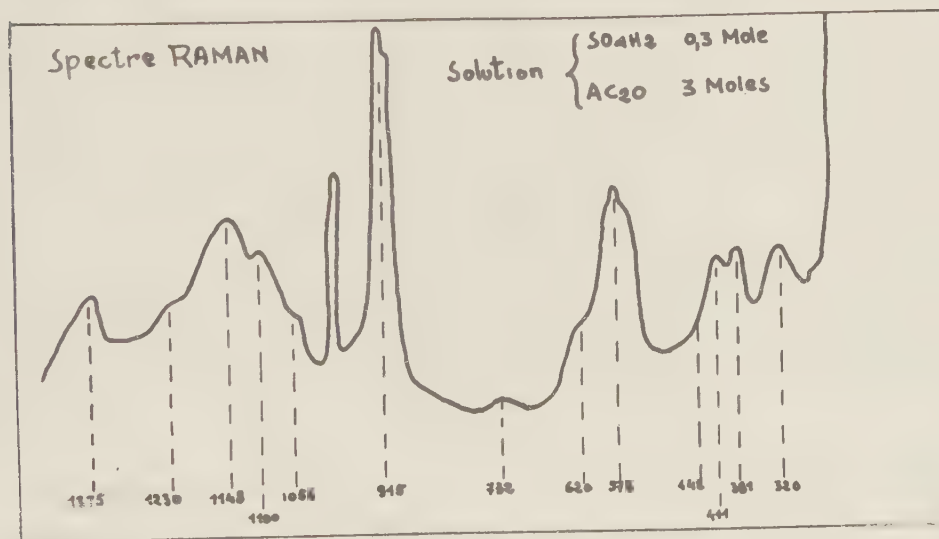
Fig. IV

Spectre RAMAN de l'Anhydride Acétique pur



Spectre RAMAN

Solution { SO_4H_2 9,3 Mole
 AC_2O 3 Moles



démontré que l'apparition d'une fréquence à 1093 cm^{-1} était caractéristique de l'existence de l'ion pyrosulfate neutre.

Ainsi l'étude du spectre de la solution de 0,1 mole d'anhydride acétique dans 1 mole d'acide sulfurique nous a permis de voir que l'anhydride déshydrate l'acide sulfurique en donnant naissance à des ions acidium acétique et à un oléum. L'hypothèse émise par LEISTEN (82) semble donc valable. Cependant cette hypothèse représentée par l'équation (I)

$$3\text{ SO}_4\text{H}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow \text{S}_2\text{O}_7\text{H}^- + \text{SO}_4\text{H}^- + 2(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_2)^+ \quad (\text{I})$$

implique la présence d'ions pyrosulfate acide dans la solution. Il y a là une indétermination à lever car l'étude des spectres nous a montré la présence d'ions pyrosulfate neutre et non celle d'ions pyrosulfate acide dont la fréquence caractéristique est située à 1082 cm^{-1} .

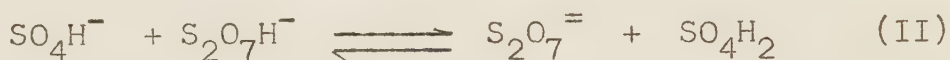
Pour expliquer ce phénomène nous avons comparé le spectre de toutes les solutions. La figure (III) présente les densitogrammes de ces spectres dans la région allant de 900 à 1200 cm^{-1} .

Dans les spectres des solutions dont la teneur en anhydride acétique est faible nous apercevons une raie à 1055 cm^{-1} . A coté d'elle apparait une fréquence à 1100 cm^{-1} . Lorsqu'on augmente la concentration en anhydride acétique, et au fur et à mesure que croit cette concentration, l'intensité de la raie à 1100 cm^{-1} s'amplifie alors que celle des raies 1055 et 1150 cm^{-1} diminue à tel point que dans le spectre de la solution de 0,33 mole d'anhydride acétique dans 1 mole d'acide sulfurique elle est la seule raie qui émerge nettement du fond continu. Ces observations semblent montrer que les solutions renferment surtout l'ion pyrosulfate neutre $\text{S}_2\text{O}_7^=$, dont la proportion augmente avec la concentration en anhydride acétique.

Les solutions (de 0,04 à 0,2 mole d'anhydride acétique dans une mole d'acide sulfurique) les plus diluées contiennent éga-

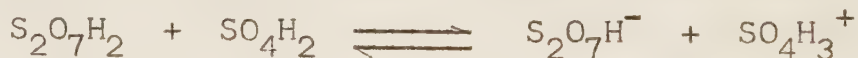
lement des ions sulfate acide, mais la quantité diminue jusqu'à disparition totale, au fur et à mesure que croît la concentration en anhydride acétique. Quant aux ions pyrosulfate acide ils n'apparaissent jamais de manière nette.

Nous pouvons fournir une explication à ce fait. En effet l'équation (I) proposée par LEISTEN est valable pour les solutions diluées sur lesquelles sont effectuées les mesures de cryométrie, alors que nous examinons les spectres RAMAN de solutions concentrées. Ainsi, si nous considérons par exemple l'équilibre (II),



en solutions diluées les ions sulfate acide et pyrosulfate acide peuvent coexister car la concentration élevée en acide sulfurique déplace totalement l'équilibre vers la gauche; mais en solutions concentrées l'équilibre se trouve déplacé vers la droite donnant une forte proportion d'ions pyrosulfate neutre .

Il n'y a aucune contradiction à écrire cet équilibre. GILLESPIE (84) a en effet montré que l'acide pyrosulfurique se comporte dans l'acide sulfurique comme un acide faible produisant à un certain degré l'équilibre suivant :



Il a montré en outre que l'ion pyrosulfate acide est un acide très faible dans l'acide sulfurique, alors que l'ion sulfate acide est la base la plus forte qui puisse exister dans le même milieu. Ces données justifient l'existence de l'équilibre (II).

Les spectres RAMAN nous montrent l'existence d'ions sulfate acide et d'ions pyrosulfate neutre dans les solutions sans que l'on aperçoive la raie caractéristique de l'ion pyrosulfate acide. Ceci semble en contradiction avec les équilibres (I) et (II) qui impliquent que les ions pyro-

sulfate acide doivent exister en même temps que les ions sulfate acide.

Ce phénomène peut être expliqué si l'on considère l'intensité spécifique des raies. En effet la raie 1055 cm^{-1} caractéristique de l'ion sulfate acide, est toujours très intense, il suffit d'une très faible concentration en ion pour qu'elle apparaisse dans le spectre RAMAN. Il n'en va pas forcément de même pour la raie 1082 cm^{-1} caractéristique de l'ion pyrosulfate acide. Dans tous les spectres la raie 1055 cm^{-1} possède toujours une intensité relativement faible, ce qui implique une petite proportion d'ions sulfate acide, d'où une petite proportion d'ions pyrosulfate acide. Il est donc normal que la raie 1082 cm^{-1} n'apparaisse pas dans le spectre : elle a certainement une intensité tellement faible qu'elle se trouve estompée par les raies 1055 et 1100 cm^{-1} et aussi par le fond continu qui est loin d'être négligeable.

Ainsi l'équation (I) représente la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique quand on considère des solutions diluées. En solution plus concentrée l'équilibre (II) vient se superposer graduellement à l'équation (I).

3°) Etude des équilibres :

Nous avons expliqué la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique par la superposition de l'équilibre (II) à l'équation (I). Une vérification de cette hypothèse peut être faite en observant les spectres RAMAN obtenus lorsqu'on influe sur l'équilibre (II) en augmentant la concentration de l'un de ses constituants. Pour mener à bien ce travail nous avons étudié la modification apportée aux spectres RAMAN, par l'addition de sulfate d'ammonium aux solutions. Nous savons en effet que les sulfates alcalins se dissocient en donnant naissance à des ions sulfate acide, notre étude revient donc à déterminer la structure des solutions lorsqu'est augmentée la concentration en ion sulfate acide.

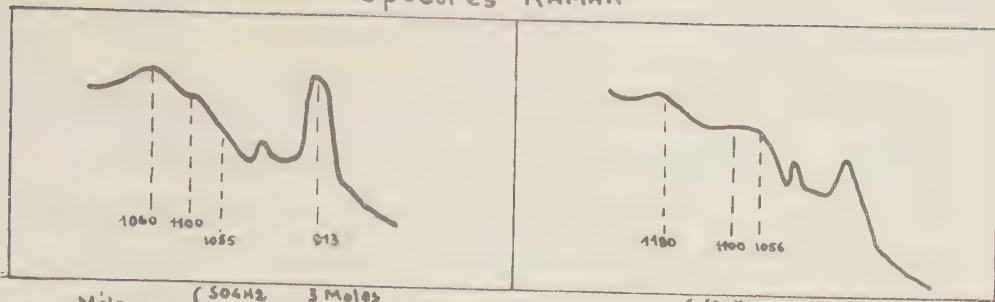
Nous avons étudié tout d'abord l'influence de l'ordre introduction des composés. En effet, si les réactions sont équilibrées, l'ordre d'introduction ne doit avoir aucune influence sur la nature et la proportion des espèces présentes dans la solution. Nous comparons les spectres (A) et (B) qui correspondent respectivement au spectre d'une solution de 0,5 mole d'anhydride acétique dans 3 moles d'acide sulfurique à laquelle on a ajouté 0,015 mole de sulfate d'ammonium, à celui d'une solution (B) de 0,015 mole de sulfate d'ammonium dans 3 moles d'acide sulfurique à laquelle on ajoute 0,5 mole d'anhydride acétique. Les 2 spectres (A) et (B) sont identiques, comme le montre la figure (V).

Notre travail se trouve gêné par la faible solubilité à froid du sulfate d'ammonium dans les solutions ; nous avons étudié des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique auxquelles on ajoute la quantité maximum de sulfate d'ammonium. La fluorescence des solutions est très importante, elle développe un fond continu très intense au delà de 1000 cm^{-1} ce qui gêne beaucoup nos observations. Dans la figure (V) nous donnons les spectres des mélanges suivants :

SO_4H_2	3 moles	SO_4H_2	3 moles	SO_4H_2	3 moles
Ac_2O	0,33 mole	Ac_2O	0,33 mole	Ac_2O	0,33 mole
$\text{SO}_4(\text{NH}_2)_2$	0,015 mole	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	0,019 mole	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	0,021 mole

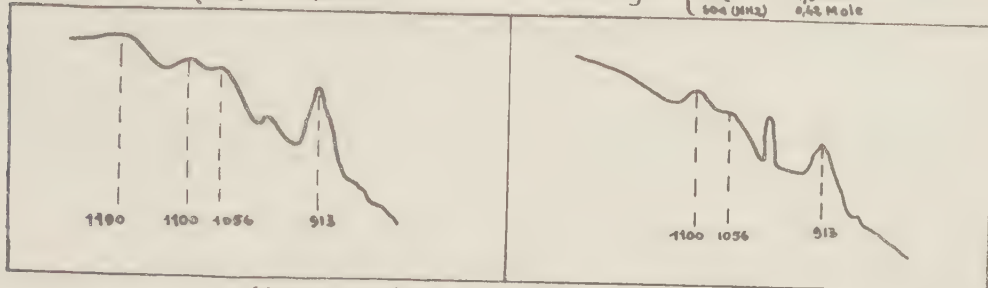
que l'on compare à celui d'une solution de 0,33 mole d'anhydride acétique dans 3 moles d'acide sulfurique. Nous n'observons sur ces spectres aucune modification des fréquences autres que celles correspondant aux espèces ioniques dérivant de l'acide sulfurique et de l'acide pyrosulfurique. Nous limitons en conséquence notre étude à celle des fréquences

Fig.V
Spectres RAMAN



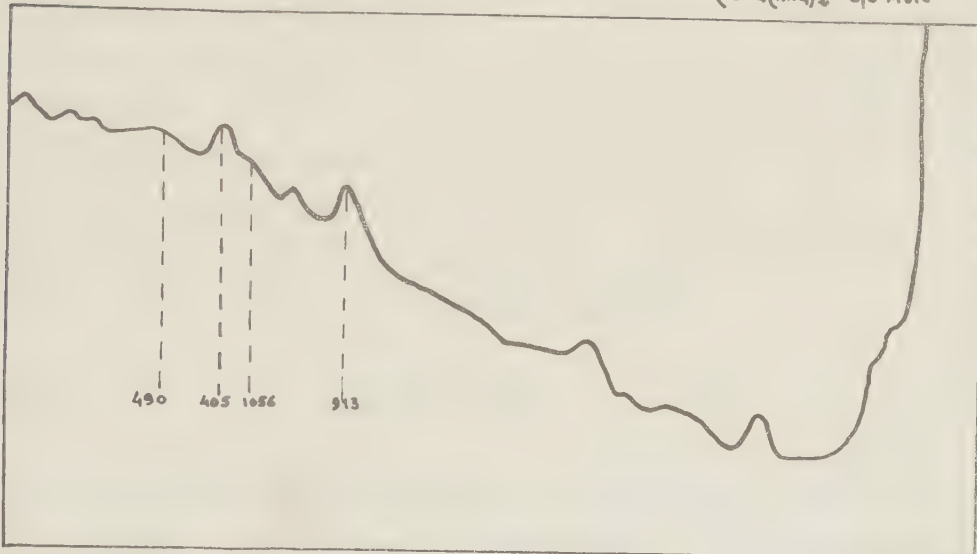
Mélange { SO_4H_2 3 Moles
 AC_2O 0,3 Mole

Mélange { SO_4H_2 3 Moles
 AC_2O 0,3 Mole
 $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 0,42 Mole

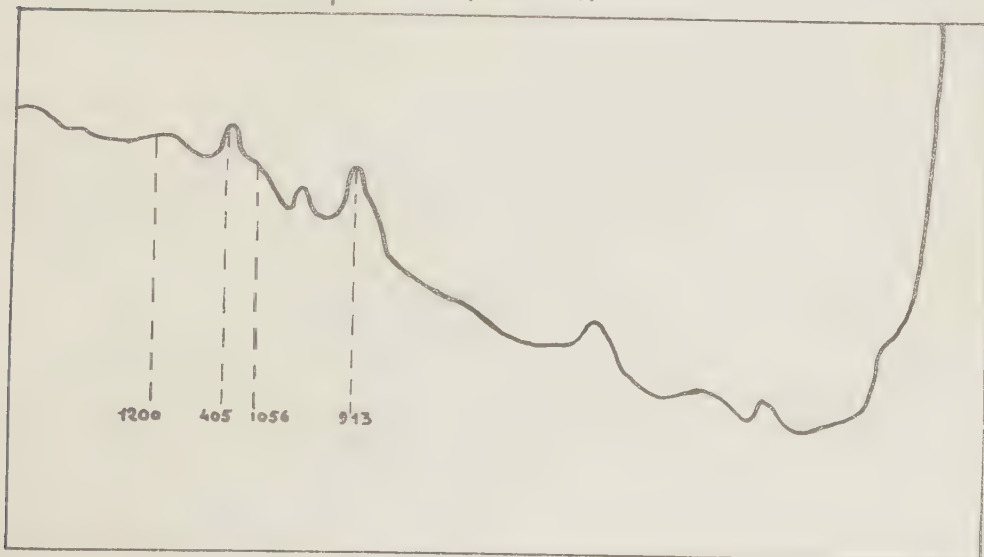


Mélange { SO_4H_2 3 Moles
 AC_2O 1 Mole
 $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 0,5 Mole

Mélange { SO_4H_2 3 Moles
 AC_2O 1 Mole
 $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 0,6 Mole



Spectre RAMAN . A



Spectre RAMAN . B

situées dans la région du spectre allant de 1000 à 1200 cm^{-1} .

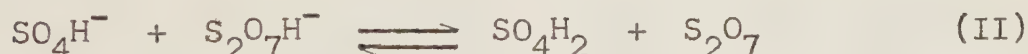
Nous constatons qu'au fur et à mesure que la concentration en sulfate d'ammonium augmente la raie 1150 cm^{-1} qui caractérise l'acide sulfurique moléculaire disparaît.

Ce fait n'a rien d'étonnant puisque le sulfate d'ammonium réagit avec l'acide sulfurique suivant la réaction :

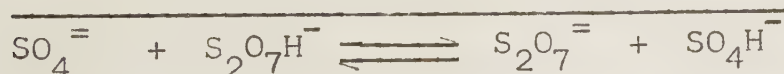
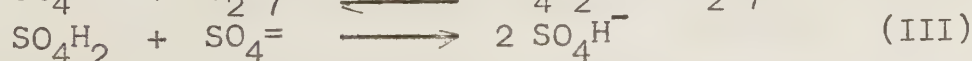
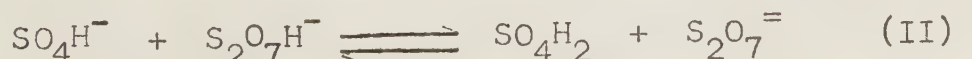


En même temps que cette diminution d'acide sulfurique nous constatons une augmentation de la raie 1055 cm^{-1} caractéristique de l'ion sulfate acide, mais également une augmentation de la raie 1100 cm^{-1} caractéristique de l'ion pyrosulfate neutre. Ainsi les deux espèces ioniques qui coexistent sont : l'ion sulfate acide et l'ion pyrosulfate neutre. Ces espèces représentent les bases les plus fortes qui peuvent exister dans l'acide sulfurique.

Nous avons essayé de donner une explication à ces résultats. Considérons l'équilibre (II)



Si nous introduisons du sulfate d'ammonium, celui-ci va réagir suivant l'équilibre (III) avec l'acide sulfurique et va ainsi déplacer l'équilibre (II) vers la droite. Ce qui fait qu'en définitive, seuls les ions sulfate acide et pyrosulfate neutre vont rester présents en forte proportion dans la solution, c'est-à-dire seuls décelables au RAMAN. Cela d'ailleurs pouvait être prévu par la superposition des équilibres (II) et (III)



Cette superposition est en première approximation puisque l'équilibre (II) est une réaction pratiquement totale.

Les résultats viennent à l'appui de l'explication que nous avons donnée pour la dissociation des solutions concentrées d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Ils confirment en outre l'existence de l'équilibre (II) entre les ions sulfate acide et pyrosulfate acide, constituant ainsi une vérification des résultats que GILLESPIE (85) a obtenus à l'aide de mesures cryométriques.

Ces résultats nous montrent également que la réaction entre l'anhydride acétique et l'acide sulfurique (I) n'est pas sensible aux faibles quantités de sulfate d'ammonium, puisqu'il n'y a pas modification des raies appartenant à l'espèce organique. Un autre intérêt de ce travail est de constituer une vérification de l'attribution de la raie 1093 cm^{-1} à la présence de l'ion pyrosulfate neutre.

4°) - Etude de l'évolution des solutions.

Nous nous sommes livrés à l'étude de l'évolution avec le temps des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Pour effectuer cette étude nous avons pris les spectres d'une solution de 0,6 mole d'anhydride acétique dans 3 moles d'acide sulfurique immédiatement après avoir fait la solution, 1 heure, 2 heures, 8 heures et 24 heures après. Nous n'avons noté aucun changement ni dans la position, ni dans l'intensité des raies.

C - COMPARAISON DES SOLUTIONS D'ACIDE ACETIQUE DANS UN OLEUM A CELLES D'ANHYDRIDE ACETIQUE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

I - Comparaison des spectres RAMAN.

Nous venons de voir que la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique avait comme résultat la déshydratation de l'acide donnant un oléum et des ions

acidium-acétique. Autrement dit nous devrions obtenir une solution identique en mélangeant un oléum et de l'acide acétique, à condition d'utiliser des proportions convenables d'anhydride sulfurique et d'acide acétique.

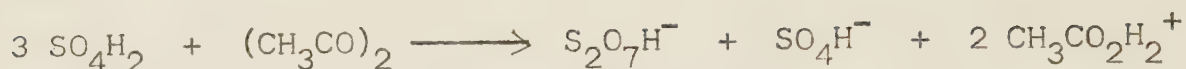
Nous avons d'abord étudié le spectre d'un mélange de 10 grammes d'oléum contenant 0,06 mole d'anhydride sulfurique par mole d'acide sulfurique et de 0,1 mole d'acide acétique. Le densitogramme de ce spectre est donné par la figure (VI) en même temps que celui du spectre de l'oléum utilisé.

Dans ce spectre nous notons la raie à 320 cm^{-1} qui caractérise l'acide pyrosulfurique, la raie 1050 cm^{-1} caractéristique de l'ion sulfate acide, et la raie à 1100 cm^{-1} caractéristique de l'ion pyrosulfate neutre. Nous retrouvons en outre le spectre de l'ion acidium acétique tel que nous l'avons déjà défini (620 cm^{-1} , 913 cm^{-1} , $1380\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$, $2950\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$). Le résultat est comparable à celui obtenu avec les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique à l'intensité des raies près.

Nous avons également considéré le spectre d'oléums plus concentrés en anhydride sulfurique mélangés à de l'acide acétique. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Les seules espèces ioniques que nous observons sont l'ion sulfate acide, l'ion pyrosulfate neutre et l'ion acidium-acétique.

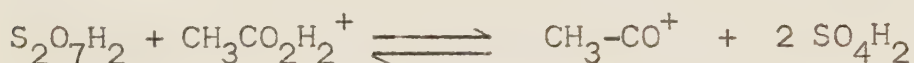
pour effectuer une étude plus complète nous avons comparé une solution de 0,1 mole d'anhydride acétique dans 1 mole d'acide sulfurique et une solution de 0,2 mole d'anhydride acétique dans 1 mole d'acide sulfurique à deux solutions d'acide acétique dans un oléum dont les proportions en anhydride sulfurique et en acide acétique correspondent aux proportions théoriques de production de l'acide pyrosulfurique et d'ion acidium acétique calculées par l'intermédiaire de l'équa-

tion proposée par LEISTEN .

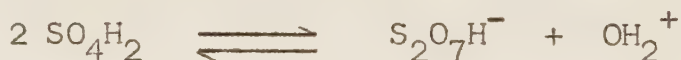


Les densitogrammes des spectres sont identiques deux à deux comme le montrent les deux exemples que nous donnons dans la figure (VII). Cela constitue une vérification du travail précédent.

Il ne nous a pas été possible, à cause du fond continu d'étudier les solutions d'acide acétique dans des oléums de teneur en anhydride sulfurique beaucoup plus importante. L'intérêt de ce travail aurait été de vérifier la validité de la proposition émise par LEISTEN d'une déshydratation possible de l'ion acidium-acétique par l'acide pyrosulfurique donnant naissance à un ion acylium.

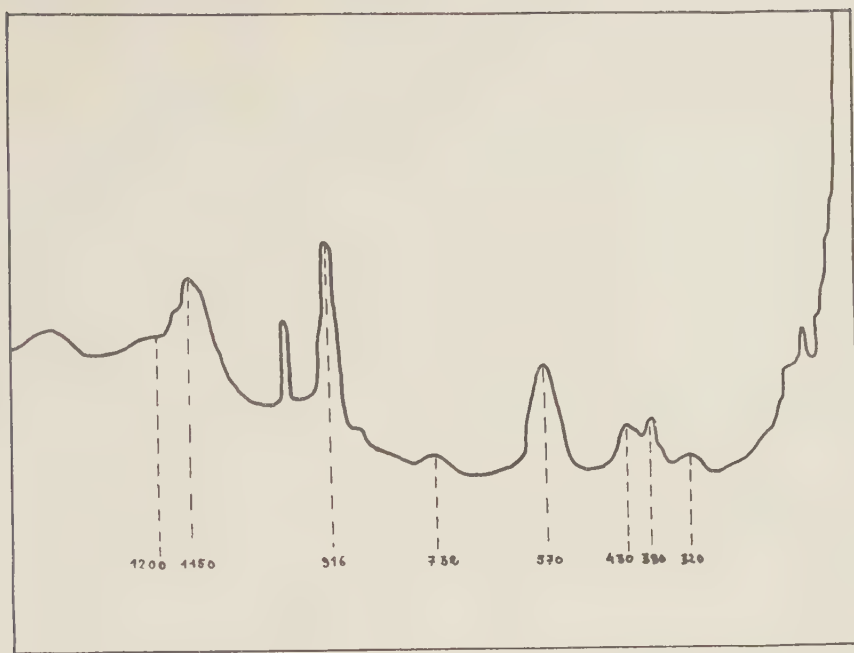


LEISTEN ayant supposé que l'anhydride acétique réagissait sur l'eau présente dans l'acide sulfurique d'après le jeu de l'équilibre d'auto-déshydratation :

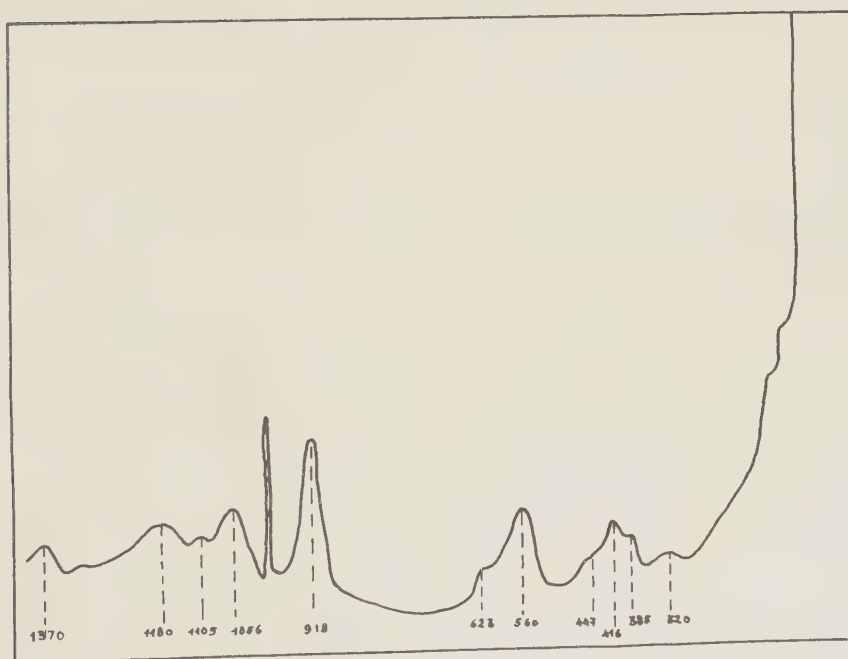


et que c'était le déplacement de cet équilibre qui conditionnait la déshydratation. Il nous a paru intéressant d'étudier la dissociation de l'anhydride acétique dans un oléum. Nous avons dissous 0,015 mole d'anhydride acétique dans 10 grammes d'un oléum, dont la teneur en anhydride sulfurique est de 0,15 mole par mole d'acide sulfurique. Malgré le fond continu important dû à la forte fluorescence de la solution, à côté des raies de l'acide pyrosulfurique (320, 732 cm^{-1}), nous retrouvons les raies de l'ion acidium acétique : 625 cm^{-1} , 648 cm^{-1} et 913 cm^{-1} . L'observation du spectre n'est pas possible au-delà de 1000 cm^{-1} mais la présence des raies de l'ion acidium acétique semblerait montrer que la dissociation de l'anhydride acétique suit un autre processus que celui proposé par LEISTEN. Ce point de vue sera d'ailleurs discuté plus en détail ultérieurement.

Fig.VI

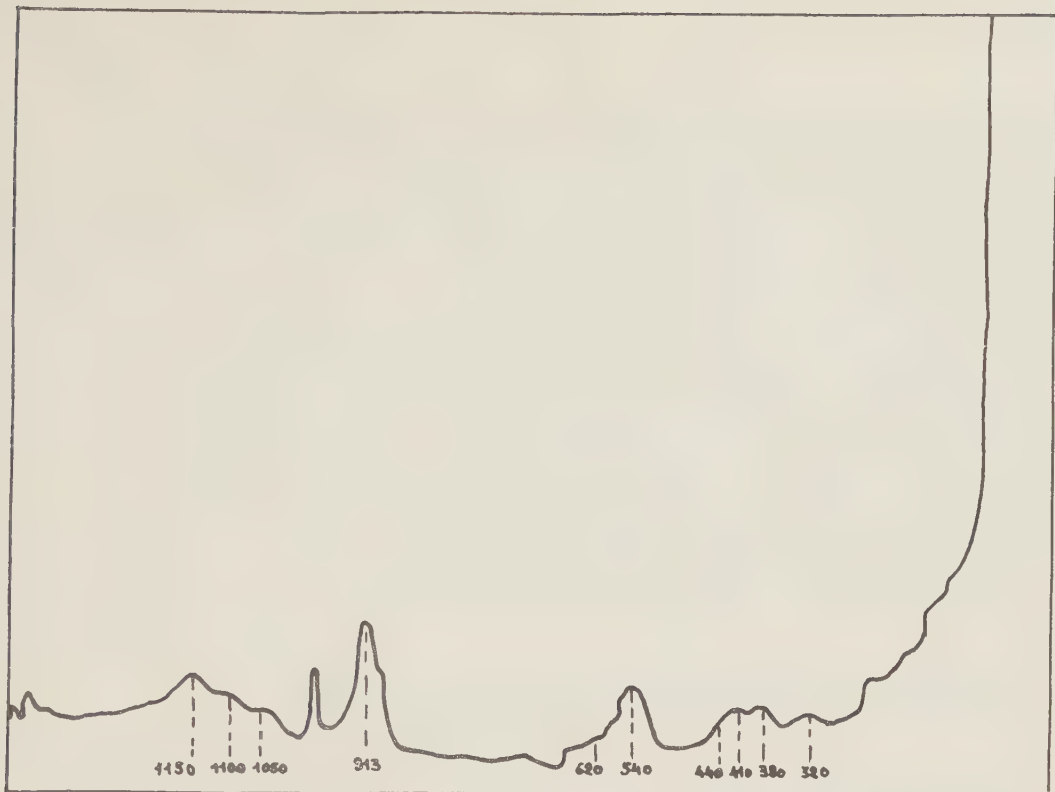


Spectre RAMAN Oléum à 5% en SO₃

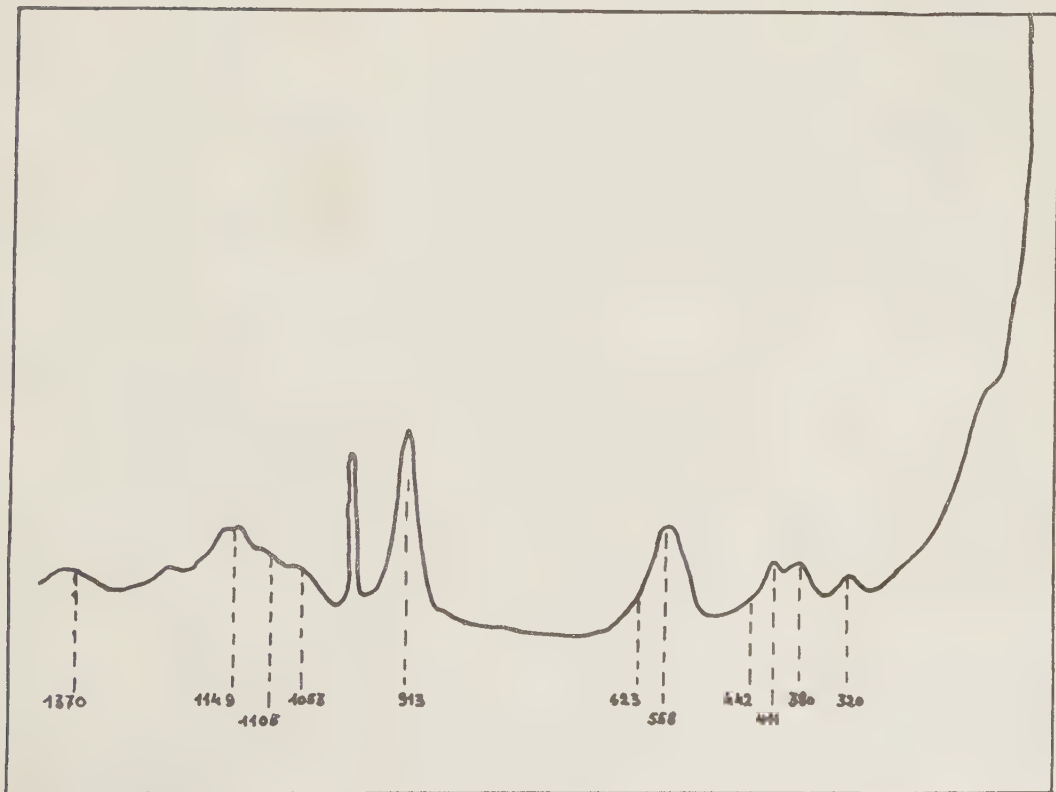


Spectre RAMAN Mélange { oléum 5% SO₃
Acide Acétique

Fig.VII



Spectre RAMAN Mélange { oléum
Acide Acétique dans même proportions



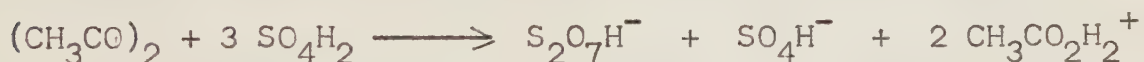
Spectre RAMAN Mélange { SO_4H_2 3 Moles

II - Comparaison des spectres U.V.

L'étude des spectres RAMAN vient de nous montrer l'identité qui existe entre la structure des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celle des solutions d'acide acétique dans un oléum. L'effet RAMAN ne renseigne cependant que sur les espèces présentes en grande quantité dans les systèmes étudiés. Il nous a semblé nécessaire d'effectuer la comparaison des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique avec les solutions d'acide acétique dans un oléum à l'aide d'une technique plus sensible aux petites quantités : nous avons songé à utiliser les spectres de transition électronique.

1°) Détermination des spectres d'absorption ultra-violetts des différentes espèces.

Avant d'aborder la comparaison directe des deux systèmes, il a été nécessaire de déterminer les spectres d'absorption U.V. des différentes espèces ioniques présentes dans ces solutions. Nous rappelons que la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique s'écrit en solution diluée.



Il sera donc nécessaire de déterminer les spectres U.V. des ions sulfate acide, pyrosulfate acide, acidium acétique. Les spectres d'absorption U.V. sont très sensibles aux effets de solvants, nous allons donc déterminer les spectres de ces différentes espèces en prenant toujours l'acide sulfurique 100°/o comme solvant.

a) Spectre de l'ion sulfate acide.

Pour déterminer le spectre U.V. de l'ion sulfate acide nous allons nous servir de l'eau. Nous savons en effet que l'eau réagit avec l'acide sulfurique de la manière suivante :

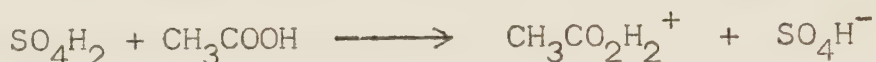


Pour de faibles concentrations en eau, il n'apparaît aucun spectre, mais à des concentrations relativement élevées

(2 g./litre) nous voyons apparaitre un maximum aplati à 305 mμ.

b) Spectre de l'ion acidium-acétique.

Le spectre de l'ion acidium acétique sera déterminé sur la base de la dissociation :

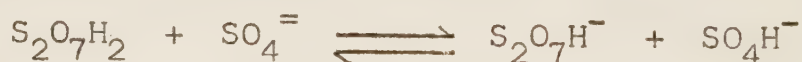


Quelle que soit la concentration en acide acétique utilisée, on ne trouve pas de bande d'absorption caractéristique, si ce n'est celle à 305 mμ que nous avons déjà trouvée pour l'ion sulfate acide. Ce fait très intéressant facilitera notre étude, car si l'ion acidium acétique avait eu une bande caractéristique il nous eut été difficile d'étudier des concentrations élevées d'anhydride acétique dissous dans l'acide sulfurique, la bande de l'ion acidium acétique ayant totalement couvert le spectre.

c) Spectre de l'ion pyrosulfate acide.

Avant de déterminer le spectre de l'ion pyrosulfate acide, il semble nécessaire de considérer celui de l'acide pyrosulfurique. En conséquence nous avons étudié le spectre d'un oléum sulfurique. Ce spectre présente une bande aplatie à 280 mμ et une forte bande dont nous n'avons pu déterminer le maximum puisqu'elle se situe avant 220 mμ.

Pour étudier le spectre de l'ion pyrosulfate acide nous nous sommes basés sur la réaction :



Nous avons ajouté du sulfate d'ammonium (5 mg) à un oléum de faible teneur en anhydride sulfurique, (1 mole pour 100 moles d'acide sulfurique). Nous avons pris le spectre de cette solution par rapport à l'oléum considéré. L'allure du spectre change totalement, à la place de la forte bande à 210 mμ nous voyons apparaitre un minimum pour lequel la solution est moins absorbante que le solvant. Ce fait n'amène

rien de nouveau si ce n'est qu'il implique une action du soluté sur le solvant, montrant par là que l'ion pyrosulfate acide ne possède pas de bande vers 210 μ comme l'acide pyrosulfurique.

2°) Etude des spectres des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et d'acide acétique dans l'oléum.

Aucune des espèces étudiées ne possédant de spectre d'absorption dans le domaine de longueurs d'onde considéré, les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique ne devraient par conséquent présenter aucune bande d'absorption si ce n'est la bande à 305 μ due à l'ion sulfate acide. Il devrait en être de même pour les solutions d'acide acétique dans un oléum.

Si nous étudions le spectre d'une solution d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique nous n'observons aucune bande tant que la concentration reste faible, mais pour des concentrations élevées, de l'ordre de 4 grammes par litre, nous voyons apparaître une forte bande d'absorption à 255 μ .

Nous devons noter l'influence de l'humidité sur la position et l'intensité de cette bande d'absorption. Si nous prenons par exemple le spectre dans des cuves ouvertes à l'air nous observons un déplacement régulier en longueur d'onde de 255 μ à 264 μ , en même temps qu'un abaissement de l'intensité. Nous avons effectué une étude systématique comparative des spectres obtenus en opérant avec des cuves ouvertes d'une part, et des cuves bouchées d'autre part. En opérant avec ces dernières l'absorption de la solution ne subit aucune modification en longueur d'onde, simplement une légère diminution en intensité. Nous pensons que ce phénomène est dû à une évolution lente de l'espèce responsable de la bande d'absorption. Nous avons par conséquent obtenu tous les spectres de nos solutions en opérant dans des cuves cylindriques à col rodé dont le bouchage est hermétique. Dans de telles conditions la ban-

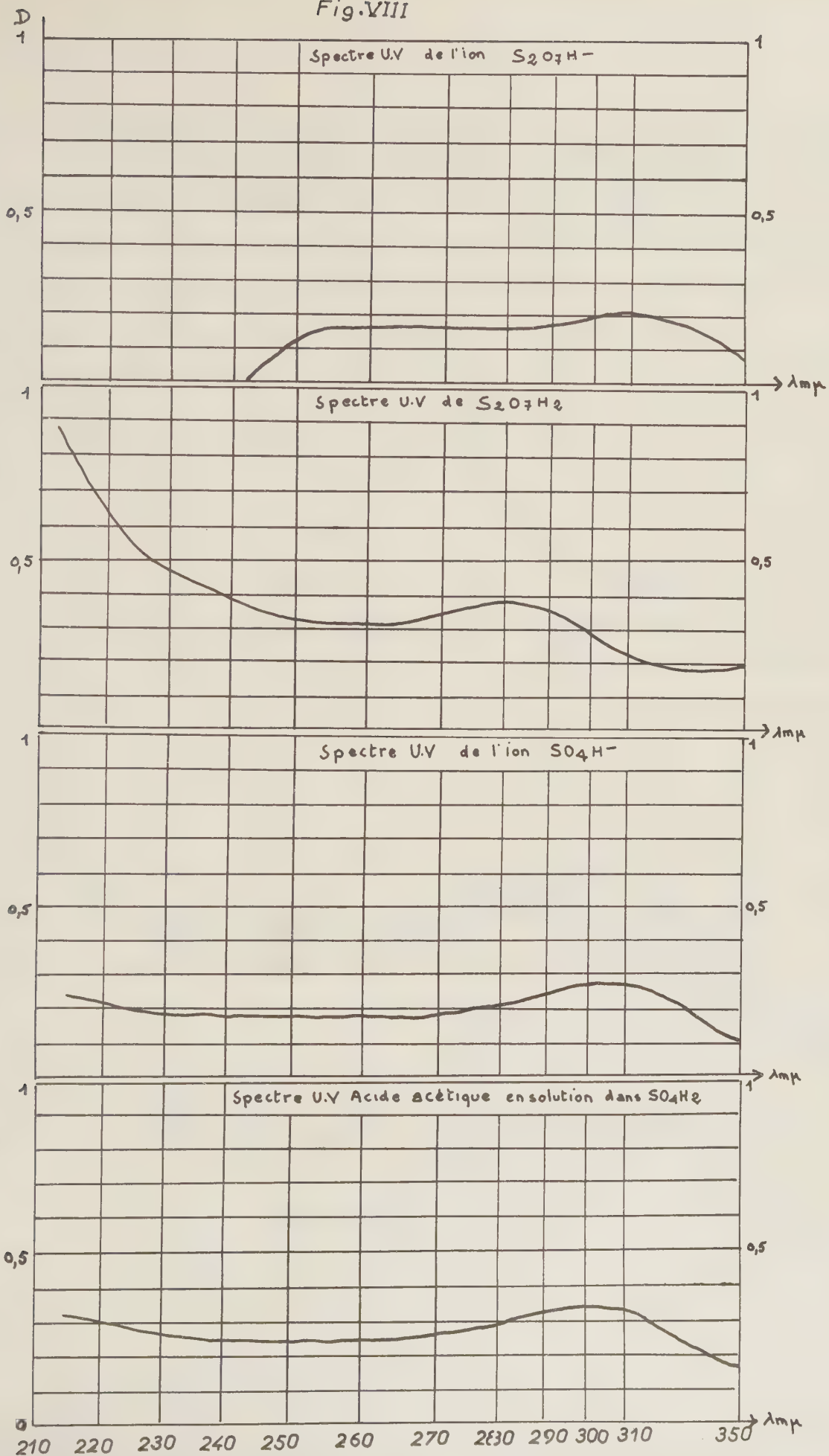
de reste fixée à 255 m μ . Nous mettons également l'accent sur les fortes concentrations que nous sommes obligés d'utiliser pour apercevoir cette bande.

Le coefficient d'extinction spécifique apparent est de l'ordre de 0,20 . Nous donnons ce chiffre à titre indicatif car la loi de Lambert-Beer n'est pas valable pour des concentrations aussi élevées. La précision des résultats est en outre très faible à cause de l'influence de l'humidité et de la teneur en anhydride sulfurique difficile à contrôler.

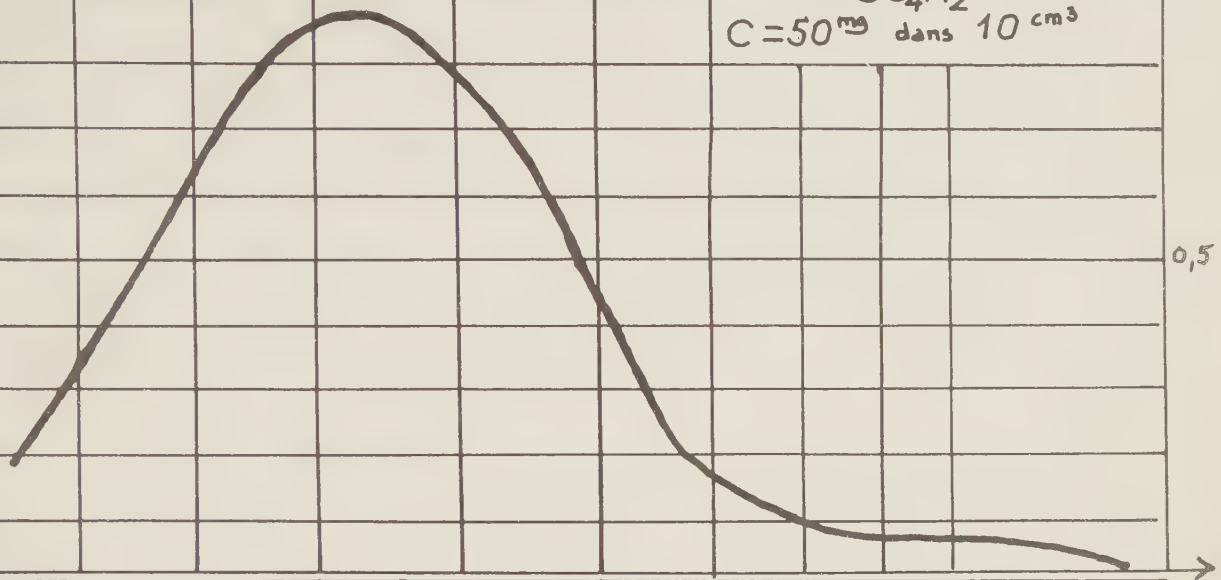
Afin de voir si nous retrouvions cette bande d'absorption dans les solutions d'acide acétique dans un oléum, nous avons effectué l'étude de l'absorption U.V. d'une telle solution dont la teneur en anhydride sulfurique est approximativement celle de la solution d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique, déjà étudiée.

Nous n'apercevons aucune bande d'absorption si ce n'est celles caractéristiques des oléums situées à 280 m μ et avant 220 m μ . Quelle que soit la concentration en acide acétique, le spectre U.V. ne change pas, même pour des concentrations de l'ordre de 50 grammes par litre. Ce travail a été repris avec des oléums de teneurs en anhydride sulfurique différentes, mais le résultat reste le même. Une objection se présente naturellement à l'esprit : la bande d'absorption U.V. est peut-être due à une impureté que contient l'anhydride acétique : cela expliquerait le faible coefficient d'extinction observé. Afin d'éviter toute ambiguïté de ce genre nous avons repris les spectres d'absorption U.V. de l'acide acétique dans les oléums sulfuriques en utilisant un acide que nous préparons à partir de l'anhydride avec lequel ont été effectuées nos mesures d'absorption. Les spectres observés sont identiques quel que soit l'acide acétique utilisé. Les spectres d'absorption se trouvent tous reproduits dans les figures (VIII) et (IX).

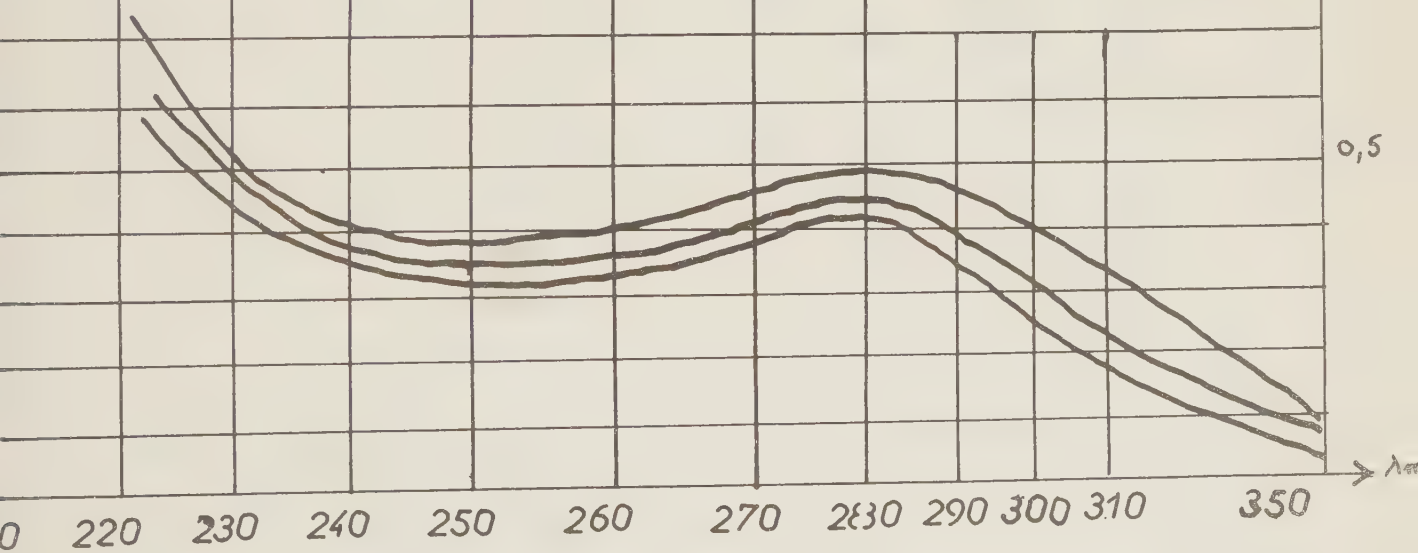
Fig.VIII



SPECTRE U.V. AC_2O
dans SO_4H_2
 $C = 50^{mg}$ dans 10 cm^3



1. Courbe + Oleum
2. Courbe Oleum + $ACOH$



3°) Etude d'autres systèmes.

Nous avons essayé d'étudier les spectres d'absorption U.V. des systèmes acide sulfurique-anhydride acétique, en prenant l'anhydride acétique comme solvant. De telles solutions n'avaient pas pu être étudiées en RAMAN. Il aurait été intéressant de déterminer par le coefficient d'extinction la bande à 255 m μ et sa variation par rapport au système où l'acide sulfurique est le solvant, malheureusement l'anhydride acétique absorbe toute l'intensité lumineuse jusqu'à 290 m μ et les mesures sont impossibles.

III - Conclusion

L'étude des spectres RAMAN nous a montré que les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique avaient la même structure que les solutions d'acide acétique dans un oléum. Cependant l'absorption U.V. technique plus sensible aux faibles quantités nous a permis de constater une différence entre les deux systèmes. L'étude des spectres RAMAN et des spectres U.V. nous permet donc de conclure d'une part à l'identité des deux systèmes en ce qui concerne les espèces présentes en grosse quantité, et d'autre part à l'existence dans les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique d'une autre espèce que l'effet RAMAN ne permet pas de déceler, mais qui n'en existe pas moins.

Nous pouvons affirmer en outre que la bande d'absorption U.V. est due à la présence d'une espèce organique étant donné que, comme nous avons pu le constater, les ions dérivés de l'acide sulfurique et des oléums n'ont pas de spectre caractéristique dans la région considérée. Un fait qui nous paraît particulièrement important est la faible concentration de cette espèce dans la solution, le faible coefficient d'extinction de la bande d'absorption en est la preuve tangible.

CHAPITRE II

-:-:-:-

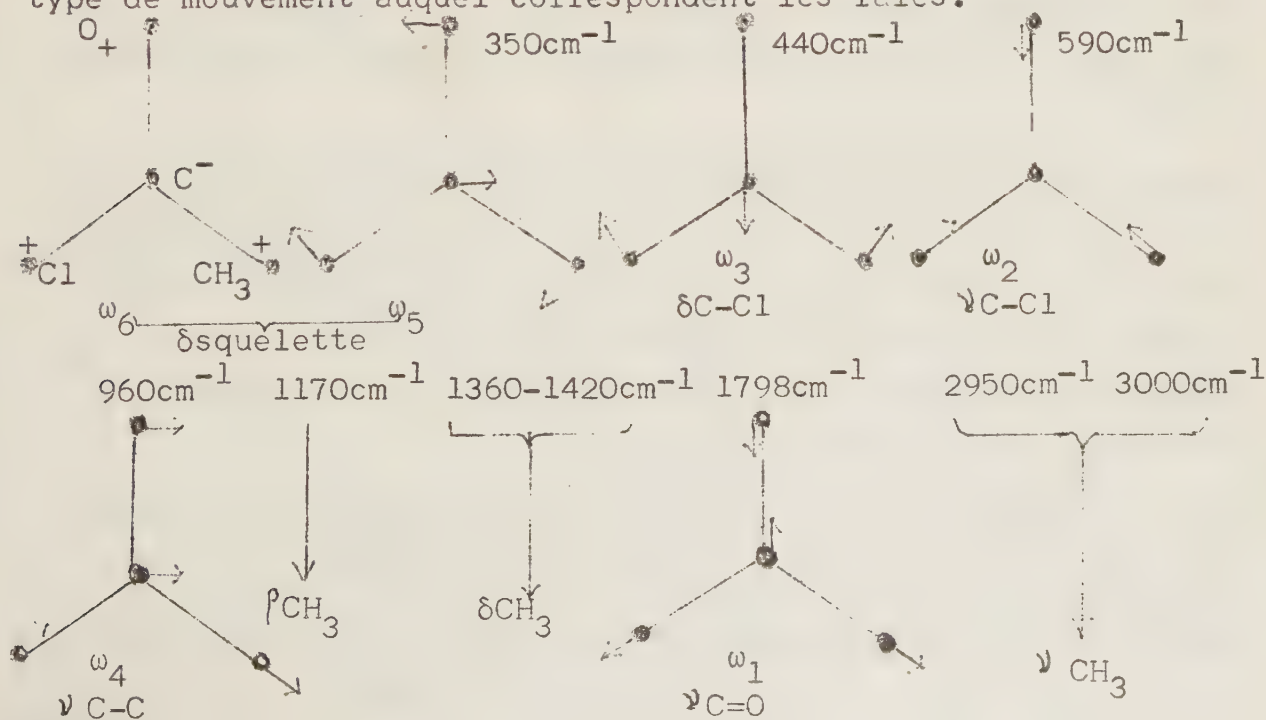
STRUCTURE DES SOLUTIONS D'HALOGENURE D'ACÉTYLE DANS L'ACIDE SULFURIQUE

-:-:-:-

A - STRUCTURE DES SOLUTIONS DE CHLORURE D'ACÉTYLE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

I - Spectre de vibration du chlorure d'acétyle

KOHLRAUSCH (86) et ses collaborateurs ont effectué l'étude des spectres RAMAN des molécules du type $X-CO-X$ possédant la symétrie C_{2v} et, par analogie celle des molécules $Y-CO-X$. Ils ont attribué les raies dans le cas où X et Y sont des substituants simples et en particulier dans le cas du chlorure d'acétyle. Nous donnons ici le spectre RAMAN et le type de mouvement auquel correspondent les raies.



Au-dessous de la notation donnée par KOHLRAUSCH nous avons porté la liaison de la molécule qui se trouve principalement affectée par le type de mouvement considéré. Notons que la représentation de la molécule faite par l'auteur assimile le groupement CH_3 à un atome X d'après l'approximation classique. Le spectre du chlorure d'acétylène que nous obtenons ne diffère pas de celui qu'en a donné KOHLRAUSCH.

II - Spectre RAMAN des solutions de chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique.

A notre connaissance la dissociation du chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique n'a pas fait l'objet d'études physico-chimiques particulières. BELTON (87) et ses collaborateurs ont utilisé des solutions de chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique comme moyen d'acétylation dans la synthèse de cétones aromatiques. Ils ont proposé le mécanisme de dissociation suivant, impliquant la formation d'un ion acylium pour expliquer la possibilité d'acétylation à l'aide de ce système.

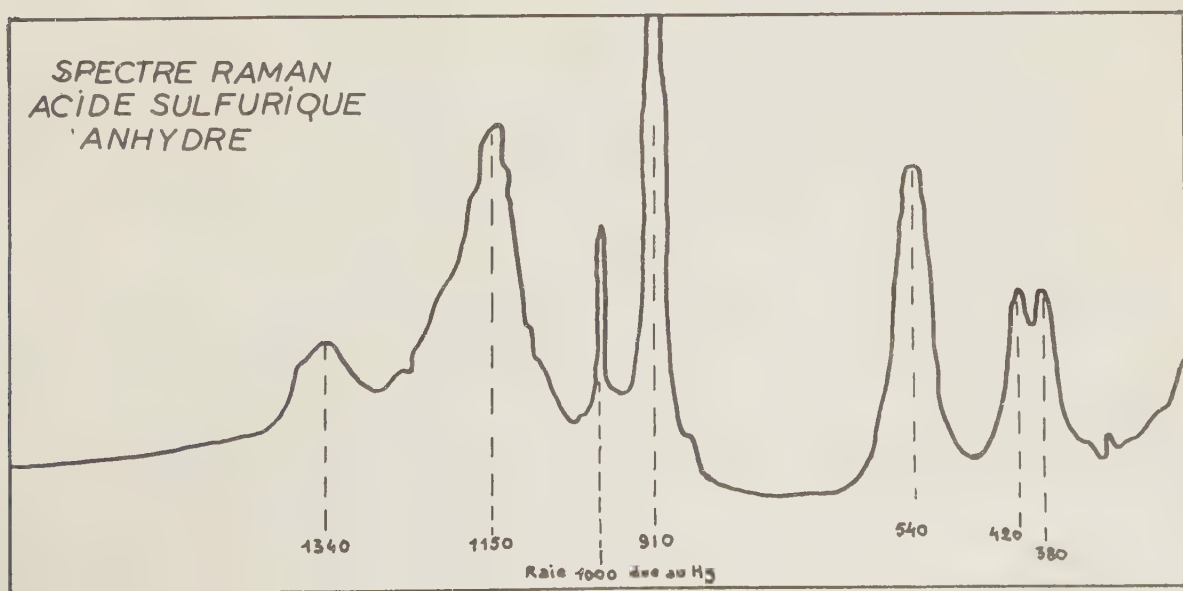
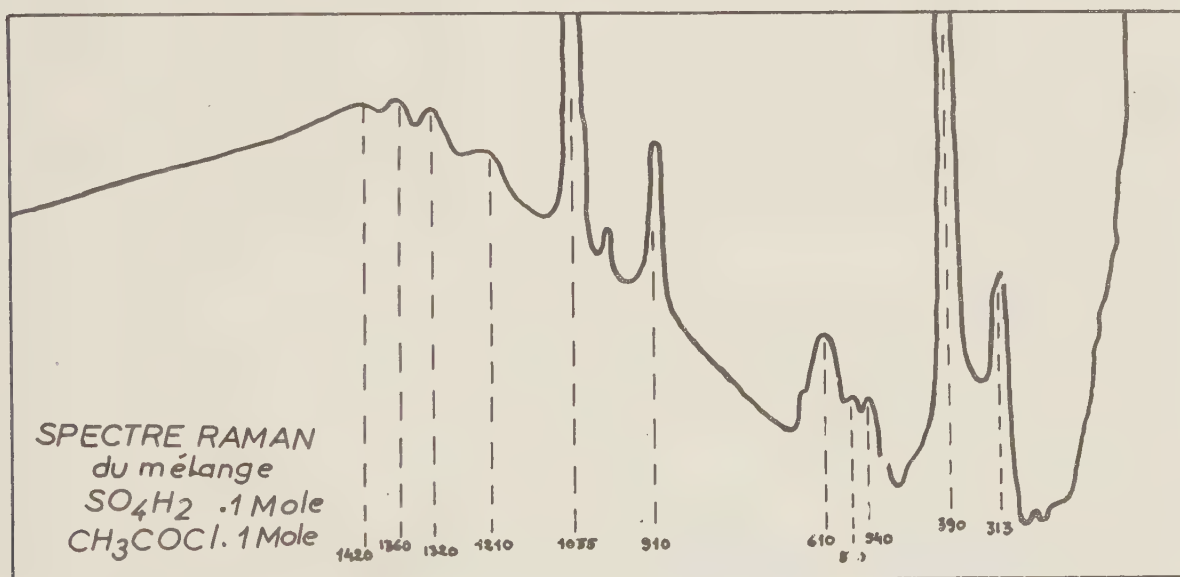
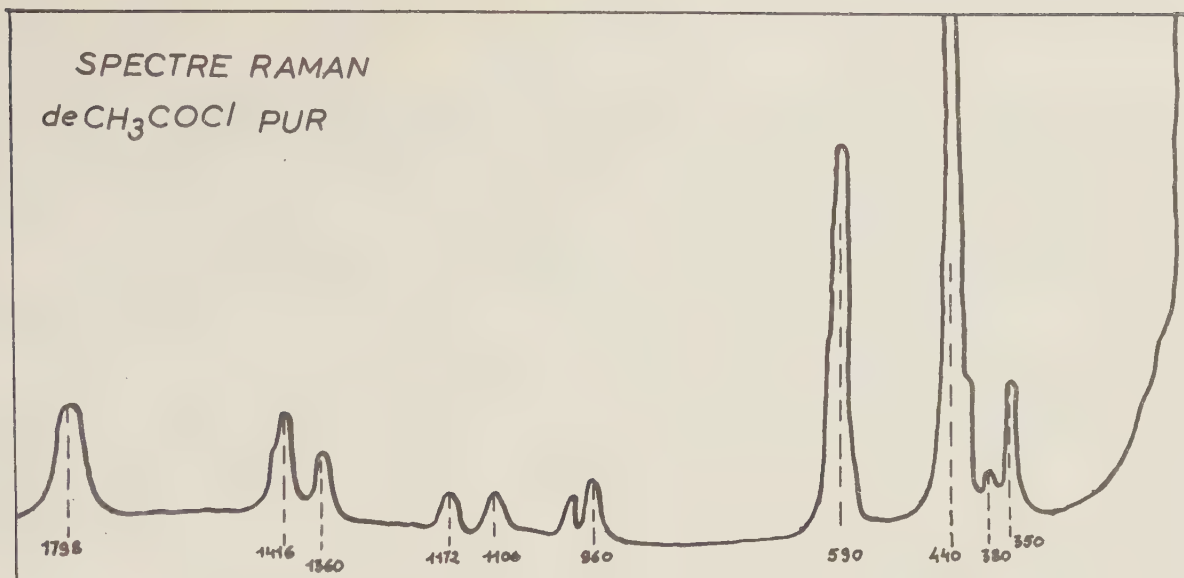


Nous avons étudié les spectres RAMAN des solutions dont la composition est respectivement de 0,1, 0,33, 0,5, 1 et 2 moles de chlorure d'acétylène dans une mole d'acide sulfurique.

La figure (X) porte le densitogramme du spectre de la solution équimoléculaire d'acide sulfurique et de chlorure d'acétylène et celui du chlorure d'acétylène pur. L'étude du spectre de la solution équimoléculaire va nous permettre d'élucider la dissociation du chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique. Comparons tout d'abord le spectre de la solution à celui de l'acide sulfurique.

Nous voyons apparaître dans le spectre de la solution une raie à 1055 cm^{-1} qui est caractéristique de l'ion sulfate acide. La présence de cet ion dans la solution est confirmée par le déplacement à 580 cm^{-1} de la raie 540 cm^{-1}

Fig.X



de l'acide sulfurique. Si nous étudions maintenant le spectre de la solution par rapport à celui du chlorure d'acétyle, nous sommes amenés à faire un certain nombre de remarques :

a) la fréquence 1798 cm^{-1} du spectre du chlorure d'acétyle pur a disparu dans le spectre de la solution.

b) La fréquence 590 cm^{-1} qui, dans le spectre du chlorure d'acétyle est attribuée à la vibration d'allongement de la liaison C-Cl est légèrement déplacée dans le spectre de la solution . On la retrouve à 610 cm^{-1} .

c) La vibration de déformation de la liaison C-Cl (ω_3) située à 440 cm^{-1} dans le spectre du chlorure d'acétyle pur subit un léger déplacement à 390 cm^{-1} .

d) La fréquence de déformation du squelette de la molécule d'halogénure (ω_5) subit un déplacement de 350 cm^{-1} à 315 cm^{-1} quand on passe du spectre du chlorure d'acétyle à celui de la solution.

e) Les fréquences caractéristiques du groupement $-\text{CH}_3$ se retrouvent intégralement dans le spectre de la solution ($2940\text{--}3013$ pour les vibrations d'allongement symétrique et dégénérée, $1360\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ pour les vibrations de déformation symétrique et dégénérée). On aperçoit de même la vibration 1210 cm^{-1} correspondant au mouvement "Roocking" du groupement $-\text{CH}_3$.

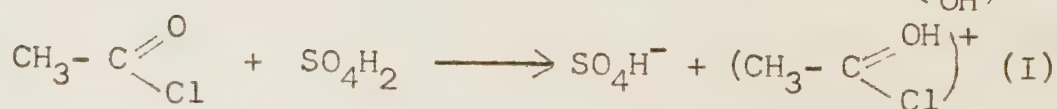
f) A 1320 cm^{-1} nous voyons apparaître une raie qui n'appartient ni au spectre du chlorure d'acétyle, ni à celui de l'acide sulfurique et que l'on attribue donc à un mouvement particulier de la nouvelle espèce ionique qui prend naissance dans les solutions et que nous allons déterminer.

Les différentes observations que nous avons effectuées nous permettent de voir que l'acide sulfurique a fourni un proton au chlorure d'acétyle donnant naissance à l'ion sulfate acide. Ce proton est venu se fixer sur l'atome d'oxygène du groupement carbonylé, ce qui est en accord avec la

disparition de la raie 1798 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Les remarques b, c et d écartent de manière définitive l'hypothèse de l'attaque du proton sur l'atome de chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'étude du spectre permet également de rejeter la formation d'un ion du type $\text{R}-\text{CO}-\text{ClH}^+$, en effet si un tel ion se formait on ne devrait pas observer la disparition de la fréquence 1798 cm^{-1} de la liaison $\text{C}=\text{O}$, et la vibration de la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ devrait subir une diminution de fréquence au lieu d'une augmentation de 590 à 610 cm^{-1} .

La fixation du proton sur l'atome d'oxygène est par contre en parfait accord avec la persistance des fréquences qui sont rattachées à la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ (ω_2 et ω_3) et à la structure moléculaire du chlorure d'acétyle ($\omega_{5,6}$). En outre le spectre de la solution est absolument incompatible avec le spectre d'un ion tel que l'ion acylium CH_3-CO^+ . Celui-ci étant isoélectronique avec l'acétonitrile CH_3CN doit posséder un spectre voisin de ce dernier. Il doit présenter en particulier une fréquence d'allongement de la liaison $\text{C}=\text{O}$ située aux environs de 2000 cm^{-1} . La détermination de cet ion a d'ailleurs été en partie faite à l'aide de l'absorption I.R. du complexe de fluorure d'acétyle et de trifluorure de bore (30) et du complexe formé par le chlorure d'aluminium et le chlorure d'acétyle (31). La fréquence d'absorption I.R. de la vibration d'allongement de la liaison $\text{C}=\text{O}$ a été trouvée à 2203 cm^{-1} .

Les observations que nous avons faites nous permettent donc de conclure à une dissociation du chlorure d'acétyle dans l'acide sulfurique représentée par l'équation (I), donnant naissance au chlorure d'acétyl-oxonium.



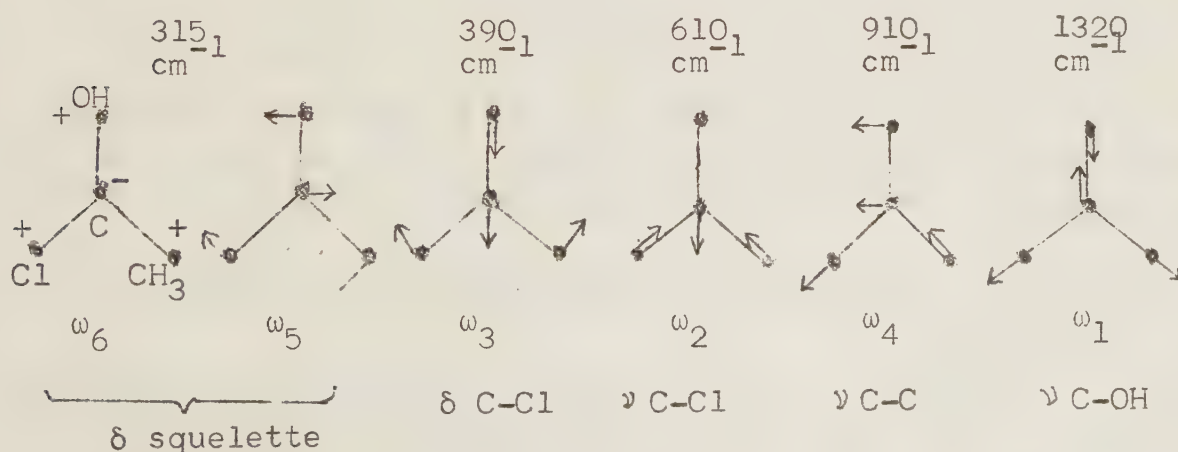
L'étude de l'ensemble des spectres des solutions nous permet de vérifier nos conclusions et d'apporter quel-

ques compléments au spectre du chlorure d'acétyl oxonium.

Ainsi , au fur et à mesure que la concentration en chlorure d'acétyle augmente, nous voyons diminuer l'intensité de la raie 1150 cm^{-1} qui caractérise la présence d'acide sulfurique moléculaire, alors que la raie 910 cm^{-1} qui est liée à la présence de la même espèce maintient son intensité. Nous pensons donc qu'à 910 cm^{-1} se situe une raie appartenant au chlorure d'acétyl oxonium. Pour vérifier cela nous avons essayé, comme dans le cas des solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique, d'étudier les spectres du chlorure d'acétyle dissous dans l'acide méthane-sulfonique. Malheureusement ces deux composés se mélangent sans interaction : le spectre de la solution n'est en effet que l'addition des spectres des deux composés purs.

Si nous considérons le spectre de la solution contenant deux moles de chlorure d'acétyle dans une mole d'acide sulfurique, à côté des fréquences du chlorure d'acétyl-oxonium, nous voyons apparaître la fréquence 440 cm^{-1} qui correspond à la vibration de déformation de la liaison C-Cl du chlorure d'acétyle. Ce fait confirme bien l'existence propre de l'ion déterminé.

En définitive le spectre de vibration du chlorure d'acétyl oxonium se présente de la manière suivante :



Nous avons attribué la raie 1320 cm^{-1} à la vibration d'allongement de la liaison C-OH. Dans le cas de l'ion acidium acétique cette vibration correspond à la fréquence 1380 cm^{-1} . Ces deux fréquences sont relativement voisines, ce qui amène à penser que le chlorure d'acétyl-oxonium, de même que l'ion acidium acétique, n'est pas un carbocation. La charge positive ne se localise pas uniquement sur l'atome de carbone, mais se trouve uniformément répartie entre les trois atomes. La liaison C...O possède ainsi un caractère partiel de double liaison. Ce caractère est tout de même moins accentué que dans le cas de l'ion acidium acétique à cause de la polarité de la liaison C-Cl, l'atome de chlore tend en effet à attirer vers lui les électrons de liaison. Cela permet d'expliquer d'une part l'abaissement de la fréquence de 1380 à 1320 cm^{-1} , quand on passe du spectre de l'ion acidium acétique à celui de l'halogénure d'acétyl-oxonium, mais aussi l'augmentation de la fréquence d'allongement de la liaison C-Cl de 590 à 610 cm^{-1} .

Lorsqu'on opère le mélange de l'acide sulfurique et du chlorure d'acétyle, il se dégage un peu d'acide chlorhydrique. Ce dégagement peut avoir deux origines : d'une part, le chlorure d'acétyle peut en contenir à l'état dissous, d'autre part des traces d'eau de l'acide sulfurique peuvent détruire une partie du chlorure d'acétyle en faisant dégager de l'acide chlorhydrique. Pour bien montrer que l'eau, tout au moins en faible quantité, n'a pas d'influence sur la structure de la solution, nous avons étudié les spectres de deux solutions effectuées, l'une avec de l'acide sulfurique à $98,5\%$, l'autre avec un oléum de faible teneur en anhydride sulfurique. Les spectres ne présentent aucune différence en ce qui concerne le spectre du chlorure d'acétyl-oxonium.

II - Spectres U.V. du chlorure d'acétyle dans l'acide sulfurique.

Il nous a semblé intéressant d'étudier les spectres d'absorption U.V. des solutions de chlorure d'acétyle dans l'acide sulfurique. Le chlorure d'acétyle, en solution dans

le cyclohexane possède un maximum d'absorption à $241 \text{ m}\mu$. Si l'on considère le spectre du chlorure d'acétyle en solution dans l'acide sulfurique ce spectre ne possède pas de bande d'absorption dans la région considérée, on note seulement une forte bande avant $2200 \text{ \AA}$. Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en chlorure d'acétyle, cette bande s'amplifie, mais on ne note pas d'apparition d'autre bande.

Nous avons effectué ces mesures pour essayer de voir s'il n'existe pas un parallélisme entre les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celles d'halogénures d'acétyle dans le même solvant.

B - STRUCTURE DES SOLUTIONS DE FLUORURE ET DE BROMURE D'ACÉTYLE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

I - Spectres d'absorption I.R.

Les solutions de fluorure d'acétyle et de bromure d'acétyle dans l'acide sulfurique sont colorées et fluorescentes. Il ne nous a donc pas été possible de déterminer la structure de ces solutions à l'aide des spectres RAMAN. Nous avons par conséquent essayé de faire, à l'aide des spectres d'absorption Infra-rouge, une étude ou tout au moins une comparaison de ces systèmes aux solutions de chlorure d'acétyle dans l'acide sulfurique dont nous connaissons le mode de dissociation.

La technique qui a été utilisée(*) pour obtenir les spectres de solutions dans l'acide sulfurique ne nous permet d'étudier les spectres que de $2 \text{ }\mu$ à $11,5 \text{ }\mu$ (880 cm^{-1}). Le spectre I.R. des solutions de chlorure d'acétyle dans l'acide sulfurique va nous servir de point de comparaison. La figure (XI) représente ce spectre I.R., ainsi que ceux des solutions de bromure et de fluorure d'acétyle dans l'acide sulfurique.

(*) Nous remercions M. COMMEYRAS d'avoir mis aimablement à notre disposition la technique qu'il utilise pour la détermination des spectres I.R. des solutions dans l'acide sulfurique.

Il ne nous est pas possible d'effectuer une attribution de toutes les raies de ce spectre car nous ne sommes pas suffisamment renseignés sur le spectre I.R. de l'acide sulfurique. Néanmoins nous notons une bande d'absorption à 1045 cm^{-1} qui doit correspondre à la fréquence RAMAN 1055 cm^{-1} caractéristique de l'ion sulfate acide. Nous remarquons également dans le spectre de la solution la disparition de la bande à 1810 cm^{-1} correspondant à la vibration C=O du chlorure d'acétyle. Ce spectre nous sert essentiellement de point de comparaison pour déterminer la dissociation du fluorure et du bromure d'acétyle dans l'acide sulfurique.

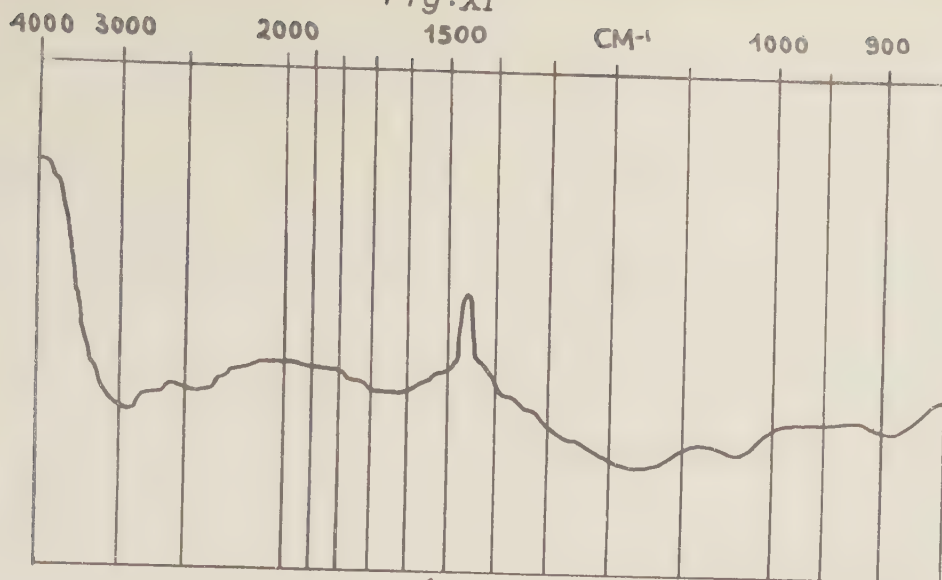
Si nous considérons les spectres d'absorption I.R. des solutions de fluorure et de bromure d'acétyle dans l'acide sulfurique, nous notons la présence de la bande 1045 cm^{-1} attribuée à l'ion sulfate acide. Nous notons également la disparition des bandes C=O des produits purs (1840 cm^{-1} dans le cas du fluorure d'acétyle, 1800 cm^{-1} dans le cas du bromure).

Le point le plus intéressant de cette étude est l'identité absolue des trois spectres étudiés. Cela nous montre bien que nous avons à faire au même type de dissociation dans les trois cas. Cette conclusion est d'autant plus valable que les bandes d'absorption qui correspondent aux vibrations d'allongement et de déformation des différentes liaisons carbone-halogène sont toutes situées en dessous de 900 cm^{-1} , c'est à dire dans un domaine de fréquence que nous ne pouvons atteindre expérimentalement (830 cm^{-1} pour les fluorure d'acétyle, 600 cm^{-1} pour le chlorure, et 500 cm^{-1} pour le bromure).

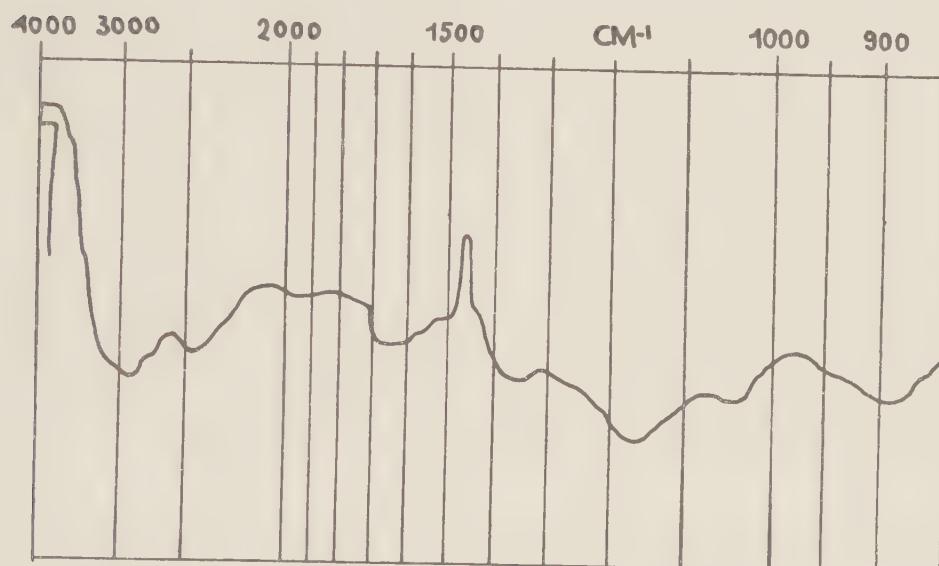
II - Conclusion

L'étude des spectres I.R. nous permet de conclure que les halogénures d'acétyle se dissocient dans l'acide sulfurique pour donner naissance à des ions de formule :

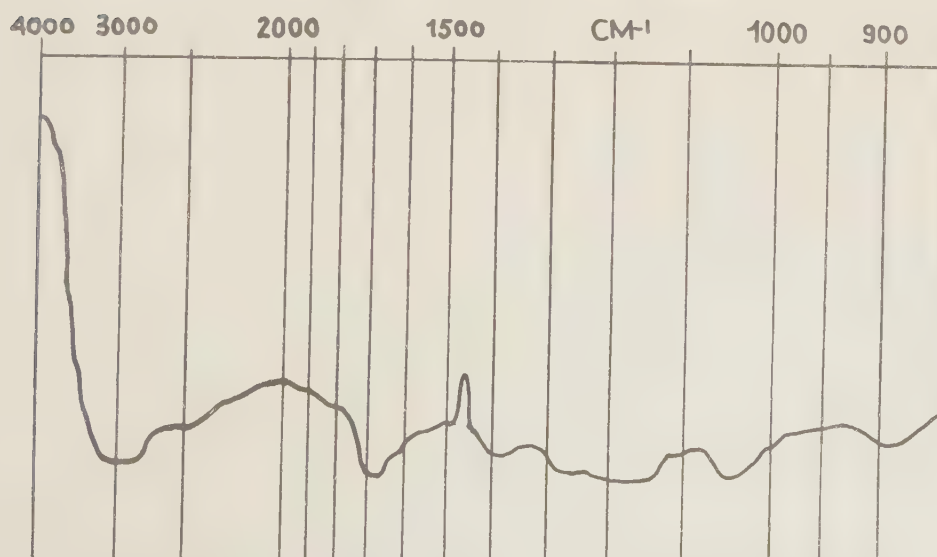
Fig. XI



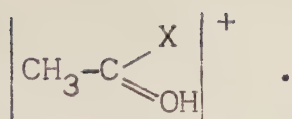
Spectre I-R. du mélange $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{F} \end{array} \quad 1 \text{ Mole} \\ \text{SO}_4\text{H}_2 \quad \quad \quad 1 \text{ Mole} \end{array} \right.$



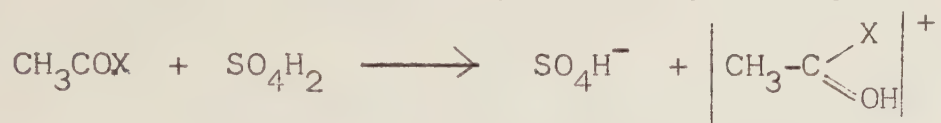
Spectre I.R. du mélange $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{Cl} \end{array} \quad 1 \text{ Mole} \\ \text{SO}_4\text{H}_2 \quad \quad \quad 1 \text{ Mole} \end{array} \right.$



Spectre I.R. du mélange $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 - \text{COBr} \quad 1 \text{ Mole} \\ \text{SO}_4\text{H}_2 \quad \quad 1 \text{ Mole} \end{array} \right.$



Cette dissociation peut être représentée par l'équation :



Il ne nous a pas été possible de faire une étude plus approfondie des spectres I.R. obtenus car nous ne possédons pas suffisamment de données sur l'absorption I.R. de l'acide sulfurique. En outre la méthode employée pour obtenir les spectres de solutions dans l'acide sulfurique n'est pas encore assez perfectionnée pour permettre une étude plus complète.

CHAPITRE III

-:-:-:-

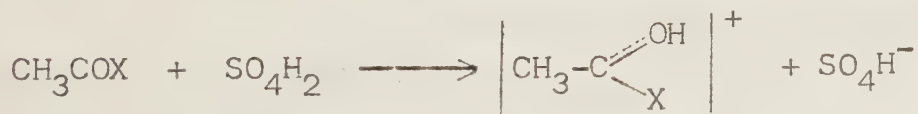
MECANISME DE FORMATION DES SOLUTIONS D'ANHYDRIDE ACETIQUE ET D'HALOGENURES D'ACETYLE DANS L'ACIDE SULFURIQUE

-:-:-:-:-

A - RAPPEL DES FAITS EXPERIMENTAUX

L'étude de la structure des solutions d'halogénures d'acétyle, d'anhydride et d'acide acétique dans l'acide sulfurique nous a montré que la réaction de ces composés sur l'acide sulfurique pouvait se faire suivant deux processus différents : nous trouvons d'une part, le cas des halogénures d'acétyle et de l'acide acétique et d'autre part, celui de l'anhydride acétique.

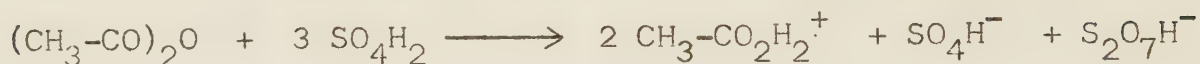
Les halogénures d'acétyle et d'acide acétique réagissent avec l'acide sulfurique, en fixant un proton sur l'atome d'oxygène. Ces composés se comportent comme de simples bases vis-à-vis de l'acide sulfurique.



En outre les spectres U.V. du chlorure d'acétyle et de l'acide acétique en solution dans l'acide sulfurique ne permettent pas de déterminer la présence d'autres espèces dans la solution.

Par contre la dissociation de l'anhydride acétique se présente de manière plus complexe. Cette dissociation est

globalement représentée par l'équation suivante :



qui formule un résultat surprenant : la déshydratation de l'acide sulfurique par l'anhydride acétique. Cela revient à écrire que l'anhydride acétique déplace l'anhydride sulfurique de son composé d'addition avec l'eau. La réaction de l'anhydride acétique sur l'acide sulfurique se présente donc de manière complexe. Nous avons montré à l'aide des spectres U.V. que les solutions d'acide acétique dans les oléums qui possèdent le même spectre RAMAN que les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique n'ont pas absolument la même structure: les solutions d'anhydride renferment en effet une espèce qui n'existe pas dans les solutions d'acide acétique dans l'oléum. Ce phénomène implique qu'il existe dans le mécanisme de réaction de l'anhydride acétique sur l'acide sulfurique une étape irréversible. Cette irréversibilité découle des faits expérimentaux, car si toutes les étapes du mécanisme étaient reversibles, on devrait observer une identité totale entre les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celles d'acide acétique dans un oléum. C'est à la lueur de ces expériences qu'il semble nécessaire de revoir les mécanismes qui ont été proposés par les différents auteurs pour la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

B - INTERPRETATION DES RESULTATS.

I - Cas des halogénures d'acétyle et de l'acide acétique.

Ces composés se comportent en solution dans l'acide sulfurique comme des bases : ils fixent un proton. La fixation de ce proton est une étape rapide. Cela conduit à penser que dans tous les mécanismes qui se produisent dans l'acide sulfurique la fixation d'un proton est une première étape rapide du processus.

II - Cas de l'anhydride acétique.

a) Hypothèse existante.

GILLESPIE (64) a montré qu'il existait dans l'acide sulfurique anhydre un équilibre d'auto-déshydratation.



LEISTEN (82) a formulé l'hypothèse suivante pour la déshydratation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique : l'anhydride acétique réagit sur l'ion hydroxonium existant et c'est par le déplacement de l'équilibre d'auto-déshydratation que s'explique la formation de l'oléum.

Ce mécanisme semble apparemment valable. Cependant il soulève quelques objections. La première objection peut être faite sur la base de l'étude des solutions d'anhydride acétique dans un oléum. Nous avons vu dans le Chapitre I que la dissociation de l'anhydride acétique dans un oléum sulfurique était identique à la dissociation de l'anhydride dans l'acide sulfurique anhydre. Le mécanisme mis en avant par LEISTEN reste peut être valable mais il apparaît moins probable, car il impliquerait la présence d'eau dans un oléum.

La deuxième objection est beaucoup plus importante. En effet, les halogénures d'acétyle ont une tendance à s'hydrolyser qui est en général plus forte que celle de l'anhydride acétique. C'est ainsi que par exemple, le bromure d'acétyle s'hydrolyse très rapidement en présence de l'humidité de l'air. Or l'étude des spectres montre que ces composés se bornent à fixer un proton quand ils se trouvent en solution dans l'acide sulfurique. En outre quand on dissout du chlorure d'acétyle dans de l'acide sulfurique contenant 2% d'eau on note d'abord la réaction avec l'eau se traduisant par un dégagement d'acide chlorhydrique. Les spectres RAMAN des solutions montrent cependant toujours le même type d'ionisation qui donne naissance au chlorure d'acétyloxonium sans que l'action du chlorure d'acétyle sur l'eau ait provoqué de déshy-

dratation de l'acide sulfurique. Si l'hypothèse de LEISTEN était valable, il n'y aurait pas de raison pour que l'anhydride s'hydrolyse en présence de l'eau libre existant dans l'acide sulfurique, alors que les halogénures ne s'hydrolysent pas. GOLD et HILTON (88) ont étudié les cinétiques de l'hydrolyse du chlorure d'acétyle et de l'anhydride acétique et ont montré que cette hydrolyse était dans beaucoup de cas plus rapide avec le chlorure qu'avec l'anhydride.

Les objections que nous venons de formuler semblent montrer que l'hypothèse qui a été mise en avant par LEISTEN (82) n'est pas vérifiée. La déshydratation de l'acide sulfurique par l'anhydride acétique se présente comme un résultat global valable. Cette réaction ne se produit cependant pas par action de l'anhydride sur l'ion hydroxonium existant dans l'acide sulfurique. Elle suit certainement un autre processus.

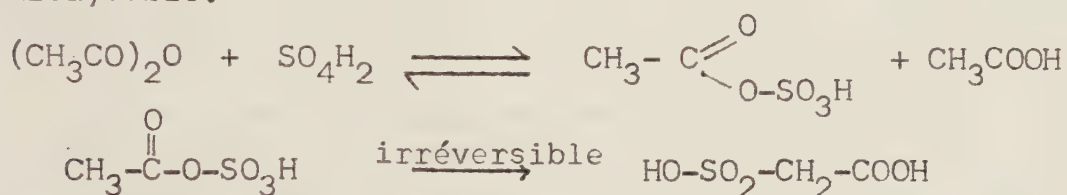
b) Hypothèse probable :

Nous avons essayé de déterminer le processus qui était suivi par la réaction pour aboutir à la déshydratation de l'acide sulfurique par l'anhydride acétique. Auparavant nous allons passer une rapide revue des travaux qui ont été effectués sur les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique (89) à (91).

FRANCHIMONT (89) a réussi à isoler dans ces solutions, l'acide sulfoacétique : $\text{SO}_3\text{H}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, sous forme de ses sels. Il a supposé, en outre, que le passage à l'acide sulfoacétique se faisait par intermédiaire du sulfate acide d'acétyle. Ces travaux ont été repris par RUSSEL et CAMERON (91) qui ont mesuré l'acidité due à l'addition d'anhydride acétique à des solutions d'acide sulfurique dans l'acide acétique. Ces auteurs ont montré que ces solutions faisaient preuve d'une acidité anormalement élevée. Le titrage par l'acétate de sodium a permis de mettre en évidence la présence d'un monoacide. En outre, l'addition d'eau redonnait l'acide sulfurique

et empêchait de retrouver l'acidité anormale.

Les auteurs ont noté qu'en laissant ces solutions évoluer lentement l'acidité diminuait et la solution aboutissait à la formation d'acide sulfoacétique non hydrolysable à partir duquel il était impossible d'obtenir l'acide sulfurique libre. Ce résultat implique une étape lente et irréversible dans le processus. Les auteurs ont expliqué leurs résultats en supposant l'action réversible de l'anhydride acétique sur l'acide sulfurique pour donner naissance au sulfate acide d'acétyle facilement hydrolysable, ce sulfate acide se transposant ensuite de manière irréversible en acide sulfoacétique, non hydrolysable.

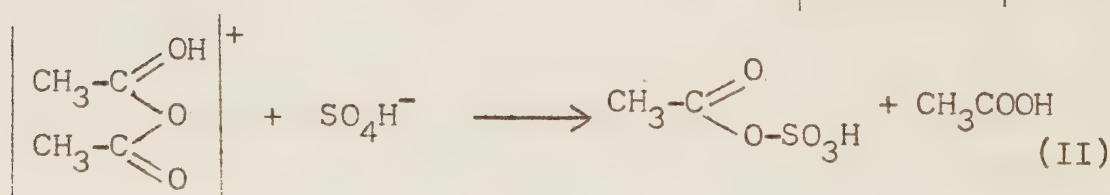
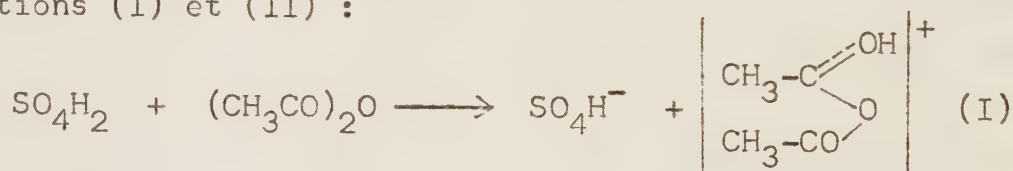


RUSSEL et CAMERON ont noté que la transposition lente à froid était rendue plus rapide par une élévation de température. Ce qui mérite d'être souligné c'est l'irréversibilité de la rupture de la liaison oxygène-soufre permettant le passage du sulfate acide d'acétyle à l'acide sulfoacétique. Nous avons déjà signalé que la réaction de l'anhydride acétique sur l'acide sulfurique impliquait une étape irréversible. Ce fait commun suppose certainement un lien entre les deux types de solutions : celles d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celles d'acide dans l'anhydride, alors que GILLESPIE et LEISTEN, d'une part, FRANCHIMONT, RUSSEL et CAMERON d'autre part, ont interprété leurs travaux en supposant des mécanismes totalement différents.

Nous pensons donc que la quantité d'anhydride acétique présente va permettre à la solution d'évoluer dans un sens ou dans l'autre, ce qui ressort d'ailleurs nettement du travail de FRANCHIMONT, mais que les deux mécanismes possèdent une partie commune. Il ne nous a pas été possible d'étudier

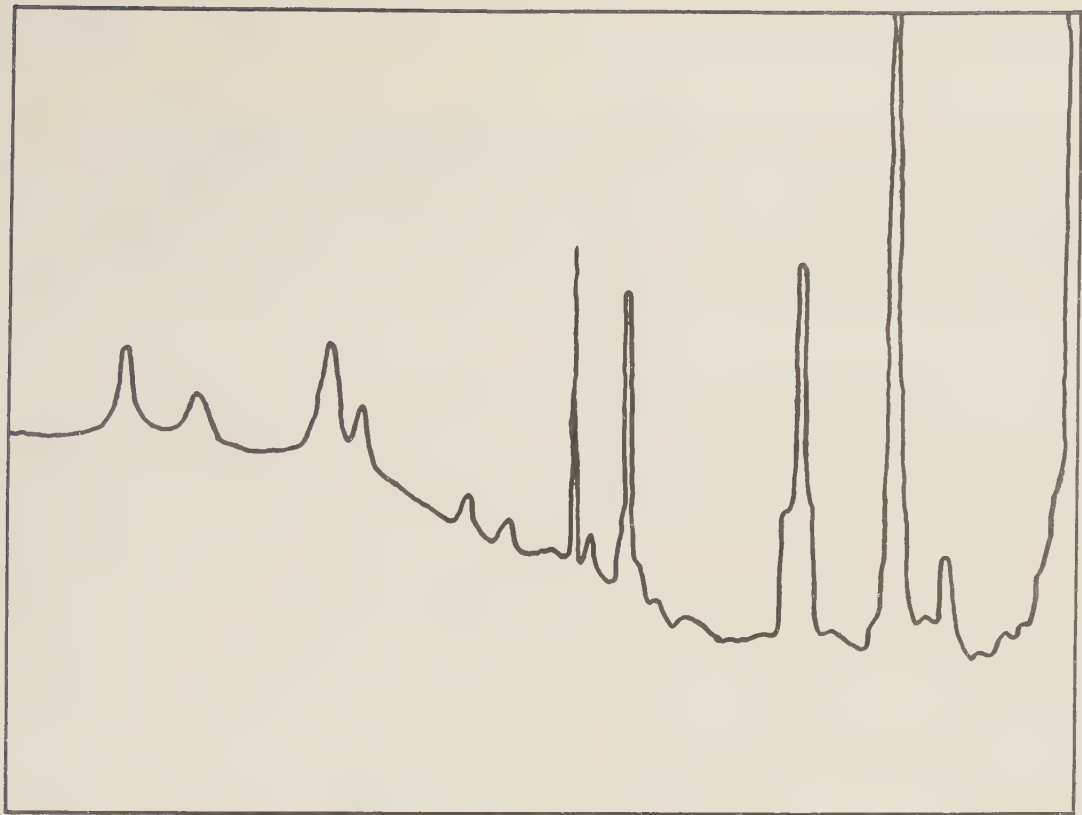
à l'aide des spectres RAMAN, les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique à cause de leur fluorescence. L'étude des spectres de vibration nous aurait peut-être donné des indications précises sur la nature des espèces présentes dans la solution.

Il semble que la première étape du mécanisme soit la fixation d'un proton sur l'atome d'oxygène d'un des groupements carbonylés de l'anhydride acétique donnant naissance à l'ion anhydridium acétique. Cette étape est très rapide et semble être un processus général de réaction de l'acide sulfurique lorsqu'il est utilisé comme solvant. Nous avons en effet déjà vu que les halogénures d'acétyle et l'acide acétique additionnent un proton sur le groupement carbonylé. L'anhydride succinique qui possède en solution dans l'acide sulfurique un facteur i égal à 1,5 (92), s'ionise de la même manière. La deuxième étape du processus semble être aussi une étape rapide déterminée par l'action de l'ion sulfate acide sur l'ion anhydridium acétique pour donner naissance au sulfate acide d'acétyle, ou au sulfate acide d'acétyloxonium. Schématiquement ces deux étapes peuvent être représentées par les équations (I) et (II) :

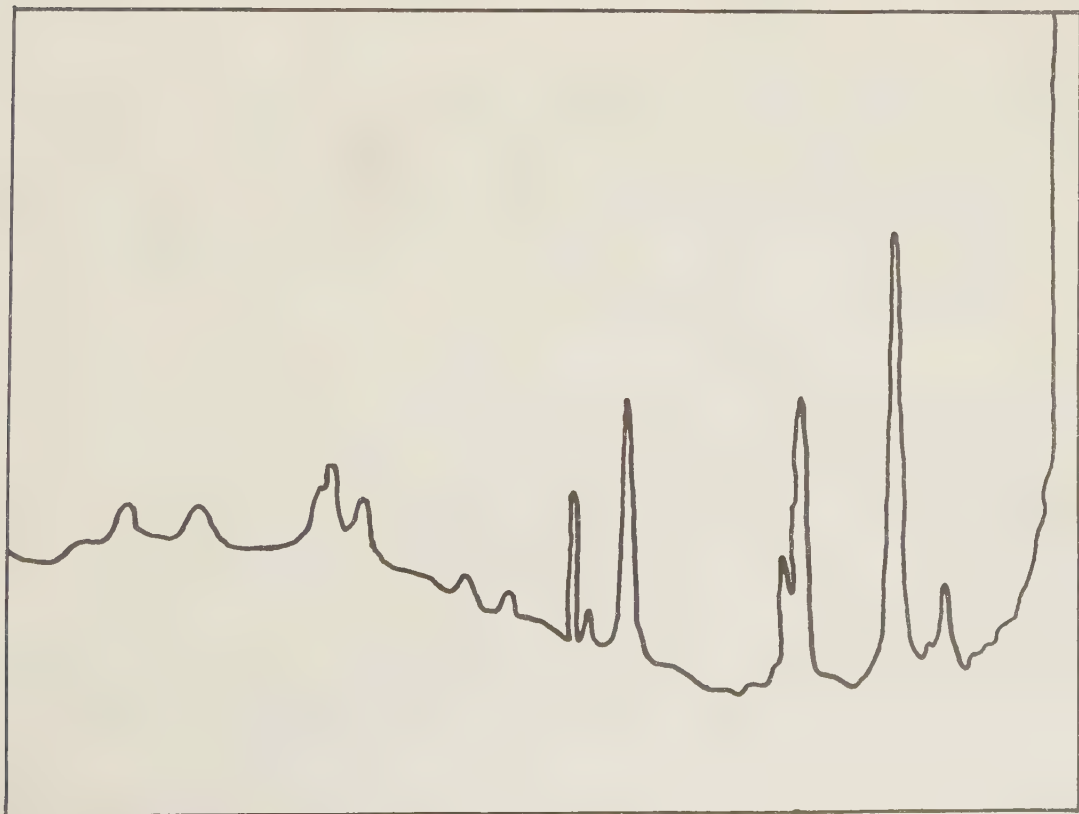


Pour appuyer cette hypothèse nous avons étudié l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sec sur l'anhydride acétique. La figure (XII) montre le spectre de l'anhydride acétique dans lequel a circulé de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre et celui d'un mélange équimoléculaire d'acide acétique et de chlorure d'acétyle. Comme nous pouvons le

Fig. XII



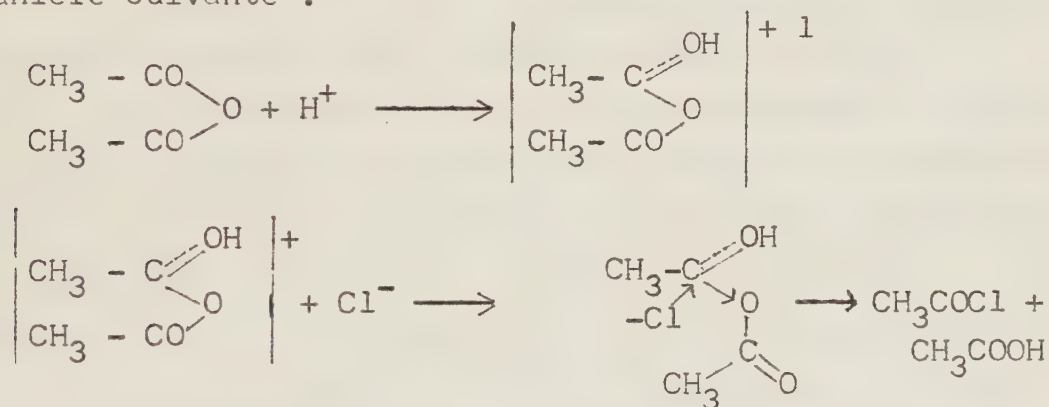
SPECTRE RAMAN ACOH(1mole) + ACCI (1mole)



constater les deux spectres sont absolument identiques, ce qui montre que l'acide chlorhydrique réagit sur l'anhydride acétique pour donner du chlorure d'acétyle et de l'acide acétique. Les spectres montrent en outre que la réaction est totale.

Ce résultat semble confirmer l'hypothèse de la fixation rapide du proton sur l'atome d'oxygène du groupement carbonyle suivie par l'attaque, également rapide du nucléophile, qui est dans ce cas l'ion chlorure, sur l'atome de carbone électroniquement déficient.

Le schéma de la réaction peut être représenté de la manière suivante :



A l'appui de cette hypothèse CHEDIN et ses collaborateurs (93) ont en outre montré que le mélange d'acide nitrique et d'anhydride acétique aboutissait à la formation de nitrate d'acétyle et d'acide acétique.



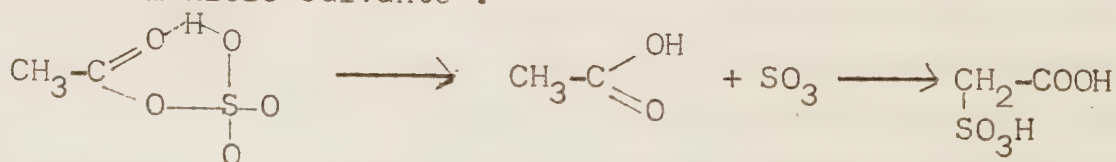
L'attaque du nucléophile sur l'atome de carbone déficient électroniquement à cause du proton fixé sur le groupement carbonyle se présente donc comme un processus général. Cela permet en particulier d'expliquer pourquoi l'anhydride succinique ne possède en solution dans l'acide sulfurique qu'un facteur i égal à 1,5 (92). Le cycle gêne certainement l'attaque du nucléophile SO_4H^- : ce qui empêche l'ouverture.

Il apparait donc que l'hypothèse que nous allons proposer doit tenir compte d'un certain nombre de données. Il faut tout d'abord qu'elle satisfasse à la fois aux travaux de GILLESPIE et de LEISTEN d'une part, et à ceux de FRANCHIMONT RUSSEL et CAMERON d'autre part. Elle doit en outre expliquer l'irréversibilité qui existe entre les solutions d'acide dans un oléum et celles d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Nous pensons que la différence essentielle qui existe entre les deux types de travaux que l'on rencontre sur les mélanges d'anhydride acétique et d'acide sulfurique proviennent du fait que le sulfate acide d'acétylène évolue dans des directions différentes suivant que la solution contient un excès ou un défaut d'acide sulfurique.

Les deux premières étapes rapides du processus conduisent à la formation du sulfate d'acide d'acétylène et c'est l'évolution de ce composé qui détermine la réaction de l'anhydride acétique sur l'acide sulfurique. En effet dans les solutions où l'anhydride acétique est en excès par rapport à l'acide sulfurique le sulfate acide se transpose de manière irréversible en acide sulfoacétique isolable, comme l'ont montré les travaux de FRANCHIMONT, RUSSEL et CAMERON .



Cette transposition implique la rupture irréversible de la liaison soufre-oxygène. Le processus de formation de l'acide sulfoacétique pourrait se faire par un procédé de substitution cyclique interne, mais nous pensons qu'il opère plutôt par la rupture de la liaison oxygène-soufre précédant le réarrangement. Nous pensons que le processus peut être écrit de la manière suivante :



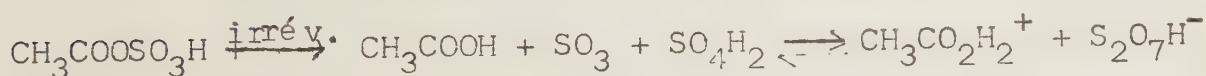
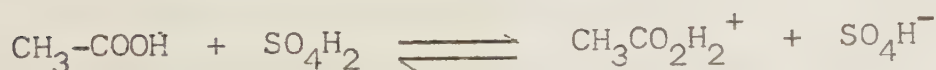
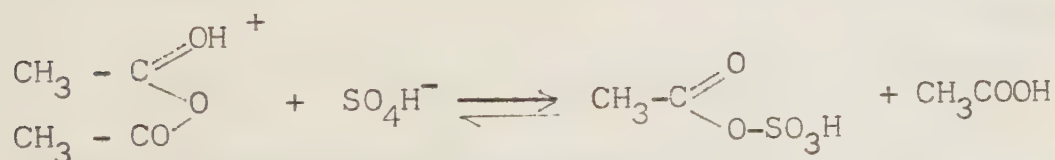
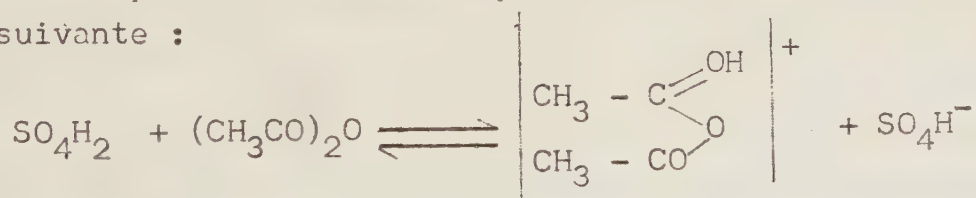
La formation de la liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène du groupement carbonyle et l'hydrogène du groupement SO_3H

permet la rupture de la liaison oxygène-soufre avec départ d'anhydride sulfurique et formation d'acide acétique. Ces deux composés réagissent ensuite pour donner l'acide sulfo-acétique. Ce qui est d'ailleurs en accord avec le travail de VEN PESKI (94) qui préparait cet acide par action de l'anhydride sulfurique sur l'acide acétique au dessous de 0°.

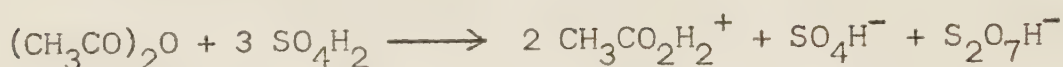
Par contre dans les solutions où l'acide sulfurique est en excès par rapport à l'anhydride acétique la rupture doit bien se produire entre l'atome de soufre et celui d'oxygène mais la molécule de SO₃ libérée réagit sur l'acide sulfurique en excès donnant ainsi naissance à un oléum.

La rupture de la liaison oxygène-soufre ne semble pas être un phénomène isolé. En effet, INGOLD et ses collaborateurs (94) ont montré que les solutions d'acide nitrique dans l'anhydride acétique étaient aptes à nitrer le noyau aromatique. Comme l'a montré CHEDIN (93) ces solutions contiennent du nitrate d'acétyle. La nitration se faisant en général par l'intermédiaire de l'ion NO₂⁺, ce fait implique la rupture de la liaison oxygène-azote du nitrate d'acétyle.

Le processus détaillé peut donc être écrit de la façon suivante :



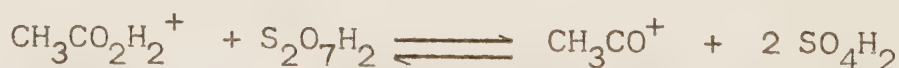
ce qui revient à écrire , en faisant le bilan général, l'équation proposée par LEISTEN :



Cette manière de concevoir le processus de la réaction ne suppose pas l'action de l'eau sur l'anhydride acétique . Elle permet également de relier les travaux de FRANCHI-MONT à ceux de GILLESPIE. Elle possède en outre l'avantage d'expliquer la différence qui existe entre la solution d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et celle de l'acide acétique dans l'oléum, différence qui a été mise en évidence par les spectres U.V. C'est l'étape irréversible de la rupture de la liaison soufre-oxygène qui permet de recoupement de tous les résultats.

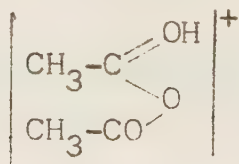
III - Nature de l'espèce qui est responsable de la bande d'absorption du spectre U.V.

Dans le cadre de l'hypothèse que nous venons de considérer nous allons essayer d'attribuer la bande U.V. à une des espèces qui se trouvent présentes dans la solution. L'ion acylium doit être éliminé le premier. Il ne semble pas qu'un tel ion puisse exister dans les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. On pourrait concevoir sa formation en faible quantité grâce à un équilibre de déshydratation de l'ion acidium acétique par l'acide pyrosulfurique :

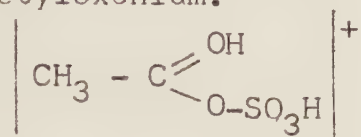


Ce résultat est en contradiction avec les expériences d'acétylation comme nous le verrons au chapitre V.

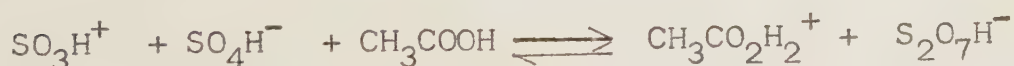
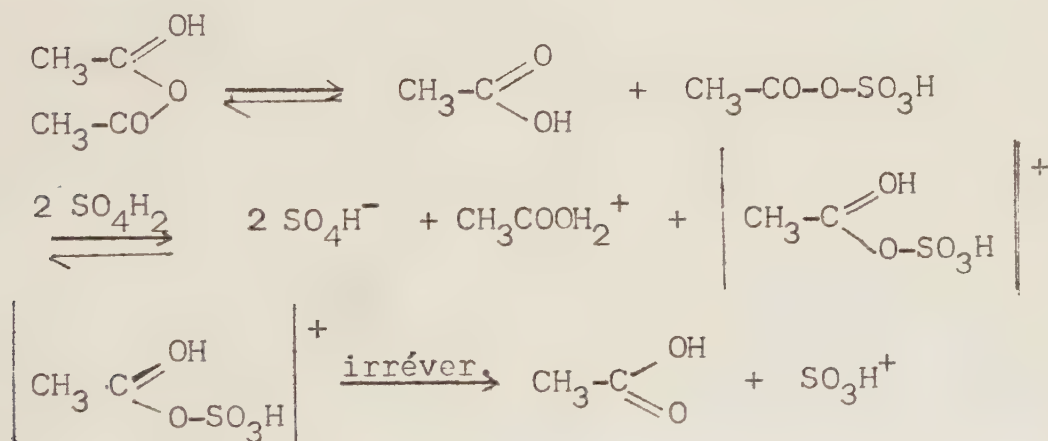
On peut également songer à l'ion anhydridium acétique :



Cependant il semble que cet ion ait une durée d'existence très brève dans les solutions étudiées. Ce fait est confirmé par les expériences faites à propos de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'anhydride acétique, expériences qui montrent que l'attaque du nucléophile Cl^- sur l'ion est rapide. Dans ces conditions il semble donc que la bande d'absorption U.V. puisse être attribuée au sulfate acide d'acétyle. On peut également songer à l'attribuer au sulfate acide d'acétyloxonium.



Rien ne nous permet en effet de faire la différence entre les deux formes. Un mécanisme passant par l'intermédiaire de ce sulfate acide d'acétyloxonium peut s'écrire aussi aisément que celui qui implique le sulfate acide d'acétyle.



Toutefois ce mécanisme semble moins probable que celui qui fait intervenir le sulfate acide d'acétyle car RUSSEL et CAMERON ont montré que l'addition d'anhydride acétique dans les solutions d'acide sulfurique dans l'acide acétique provoquait une forte augmentation de l'acidité. Si

l'on admet que cette augmentation est due à la formation du sulfate acide d'acétyle, il apparait que l'acide sulfurique ne pourra pas se comporter comme un acide vis-à-vis de ce composé, ce qui implique l'improbabilité du sulfate acide d'acétyloxonium.

PARTIE EXPERIMENTALE DES
CHAPITRES I et II

-:-:-:-

A - SPECTRES RAMAN :

I - Produits utilisés :

1) Acide sulfurique .

L'acide sulfurique nécessaire pour la spectrographie RAMAN doit être totalement anhydre. Il est en outre nécessaire de veiller avec un soin spécial à sa purification, à cause du fond continu qui se retrouve dans les spectres dès que l'acide contient quelques impuretés. L'acide commercial a en général une teneur de 95 $\%$. Il sera donc nécessaire de neutraliser l'eau qu'il contient. Cet acide renferme également beaucoup d'impuretés dissoutes, notamment des traces de produits organiques. Il est indispensable de les éliminer pour obtenir un acide qui ne présente pas de fluorescence.

Afin d'éliminer les produits organiques on distille deux fois l'acide commercial sur quelques cristaux de permanganate de potassium destinés à oxyder les substances dissoutes. L'appareil que nous utilisons est un appareil à distiller totalement en verre. Les rodages ne doivent pas être lubrifiés à l'aide des graisses habituelles. On utilise l'acide sulfurique à cet effet. Le point d'ébullition de l'acide étant élevé sous la pression atmosphérique (330°C), on opère sous le vide constant d'une électropompe. Cette distillation possède en outre l'avantage de nous fournir un acide dont la teneur est fixée par l'azéotrope. Cette teneur est de 98,3 $\%$.

La préparation de l'acide anhydre à partir de là se fait par addition de la quantité d'anhydride sulfurique nécessaire à neutraliser toute l'eau. Cet anhydride distillé à partir d'un oléum est recueilli puis redistillé, on le récupère dans de l'acide sulfurique à 98,3% refroidi par un mélange de glace-sel. L'appareillage utilisé pour la distillation de l'anhydride sulfurique est totalement en verre.

Pour vérifier la pureté de l'acide ainsi préparé, nous nous fions à son spectre RAMAN. L'apparition des raies 1050 et 320 cm^{-1} respectivement caractéristiques de l'ion sulfate acide et de l'acide pyrosulfurique nous renseigne sur la composition chimique à 1% près. Cette méthode a en outre, l'intérêt de nous montrer le fond continu de l'acide préparé.

2) Acide acétique.

Nous employons l'acide acétique R.P. pour cryscopie que nous distillons en présence d'un léger excès d'anhydride chromique, par rapport à la quantité qui est nécessaire pour neutraliser l'eau que contient l'acide.

3) Anhydride Acétique.

Nous utilisons l'anhydride acétique R.P. que nous purifions en le mettant 5 jours à reflux sur de la tournure de magnésium(96), il est ensuite redistillé deux fois dans un appareil totalement en verre.

4) Acide méthanesulfonique

Nous redistillons deux fois au vide de la pompe dans un appareil totalement en verre l'acide obtenu par action de la quantité stoechiométrique d'eau sur le chlorure de méthanesulfonyle.

5) Préparation de l'oléum.

On utilise la même méthode de préparation que celle appliquée à la préparation de l'acide sulfurique anhydre.

6) Chlorure et bromure d'acétyle.

On utilise les produits R.P. que l'on redistille dans un appareil totalement en verre.

7) Fluorure d'acétyle.

On le prépare par la méthode de MASHENTSEV (97).

II - Spectrographie RAMAN

Le spectrographe utilisé est l'appareil Hilger E 612. La caractéristique principale de cet appareil est la source de lumière intense. Elle est constituée par 4 lampes à vapeur de mercure, montées en série et alimentées par un courant de 12,5 ampères sous une tension de 140 volts. Ces lampes sont enfermées dans un cylindre métallique revêtu de magnésie, ce qui permet la réflexion maximum de la raie 4358 Å. L'éclairement est suffisamment intense pour permettre d'obtenir des spectres avec des temps de pose allant de 10 à 20 minutes selon la rapidité de la plaque photographique. Nos spectres sont donc tous excités par la raie d'émission 4358 Å du mercure. Le filtre utilisé est une solution saturée de nitrite de sodium. Les fentes ont une largeur de 0,07 millimètres. Le tube RAMAN est un cylindre portant une face plane, sa capacité est de 6 à 7 cm³ environ.

Bien que l'appareil utilisé soit muni d'un système enregistreur, nous utilisons le plus souvent la plaque photographique à cause de sa sélectivité plus grande. En effet, les solutions que nous étudions, malgré toutes les précautions prises présentent beaucoup de fluorescence, ce qui provoque un fond continu intense, le système d'enregistrement n'étant pas très sélectif nous obtenons des diagrammes dont les raies ne ressortent pas du fond continu. En outre, la source utilisée ne permet d'employer qu'un seul filtre, ce qui limite les possibilités.

Les densitogrammes sont obtenus à l'aide du microdensitomètre "VASSY" construit par la maison "C.D.C." Les

nombre d'onde de déplacement de fréquences sont repérés grâce à la comparaison avec le spectre d'émission d'une lampe contenant un mélange d'Argon et de Krypton sur lequel a été surimposé le spectre d'une lampe à vapeur de mercure.

Le spectre de référence et le spectre étudié sont développés sur le microdensitomètre avec le même grandissement. On repère les raies en interpolant sur la courbe obtenue grâce au spectre de référence en portant les nombres d'ondes en fonction de la distance sur le densitogramme.

Le fond continu rend beaucoup de raies très diffuses, ce qui diminue considérablement la précision du pointage. La valeur du $\Delta \nu$ est donc donnée à $\pm 8 \text{ cm}^{-1}$ dans les cas les plus défavorables et à $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies assez intenses, comme par exemple, la raie 1056 cm^{-1} caractéristique de l'ion sulfate acide, ou la raie 913 cm^{-1} de l'ion acide acétique.

III - Solutions.

Pour éviter la coloration et la forte fluorescence développée par les solutions de produits organiques dans l'acide sulfurique il a été nécessaire d'opérer les mélanges à -15°C avec des composants préalablement refroidis. Les mélanges doivent être effectués peu à peu par légères fractions. Il est nécessaire d'apporter le plus grand soin à la préparation des solutions car, le moindre échauffement du mélange provoque l'apparition de fluorescence qui rend le spectre impossible à obtenir. En outre, ces solutions dissolvent de l'air donnant ainsi une suspension de bulles importante. Il est nécessaire de les dégazer sous vide avant de prendre les spectres.

Toutes les opérations que nous venons d'énoncer doivent être effectuées avec le plus grand soin. Même dans ces conditions il arrive que les solutions soient trop fluorescentes pour permettre l'étude des spectres RAMAN. C'est ainsi que pour obtenir un bon spectre il a quelquefois été

nécessaire d'effectuer une trentaine de solutions qui étaient tellement fluorescentes que l'on n'arrivait pas à distinguer une raie sur la plaque photographique. Un simple coup d'oeil sur les densitogrammes que nous avons reproduits montre d'ailleurs l'importance du fond continu dû à la fluorescence, même dans les spectres les meilleurs.

Dans le cas des mélanges d'acide sulfurique, d'anhydride acétique et de sulfate d'ammonium, après avoir vérifié que l'ordre d'introduction des réactifs n'a aucune influence sur les spectres, nous opérons en faisant d'abord la solution de sulfate d'ammonium dans l'acide sulfurique, à cette solution refroidie à -15° nous ajoutons l'anhydride acétique par petites fractions.

Toutes nos pesées sont effectuées au Trébuchet avec une précision de $\pm 0,02$ gramme.

B - MESURES D'ABSORPTION U.V.

I - Produits utilisés .

1) Acide sulfurique.

Nous utilisons l'acide sulfurique 100 $\%$ B.D.H. Nous vérifions à l'aide d'un spectre RAMAN que cet acide contient un léger excès d'acide pyrosulfurique (1 $\%$ environ). Cette précaution est nécessaire afin de neutraliser l'apport d'humidité possible au contact de l'air. En effet, les traces d'eau réagieraient avec l'anhydride acétique et fausseraient ainsi nos mesures. Cet acide pyrosulfurique constitue en quelque sorte une marge de sécurité avantageuse, puisqu'il n'a pas d'influence sur les spectres U.V., comme nous l'avons montré avec la détermination de son spectre d'absorption.

2) Acide acétique.

Nous préparons l'acide acétique par action d'un léger excès d'eau sur l'anhydride acétique purifié au préalable par la méthode signalée précédemment. L'acide obtenu est redistillé. On élimine ensuite l'eau qui peut être en

excès par addition d'anhydride acétique. La teneur en eau est vérifiée à l'aide du réactif de Karl Fischer.

3) Oléum sulfurique.

On utilise la technique de préparation déjà signalée.

4) Sulfate d'ammonium.

Nous utilisons du sulfate d'ammonium R.P., recristallisé dans l'eau et desséché en dessiccateur.

II - Appareillage.

L'appareil utilisé est le graphispectral JOUAN. Cet appareil permet d'obtenir des courbes d'absorption de 200 m μ à 1200 m μ sur des enregistrements effectués par un système de pointage automatique tous les angströms. Les diagrammes permettent d'obtenir par simple lecture la densité optique avec une précision de 1%. Quant à la position du maximum d'absorption elle est déterminée avec beaucoup moins de précision; en effet, les courbes obtenues en fonction des densités optiques ont en général une allure aplatie. En outre, le repérage en longueurs d'ondes est malaisé sur les diagrammes donnés par l'appareil et un étalonnage préalable paraît difficile. La précision est de l'ordre de ± 1 m μ avec des courbes aussi aplaties que celles que nous obtenons. Cet appareil fait automatiquement la comparaison d'une cuve pleine de solution à une cuve de même épaisseur pleine de solvant.

III - Spectres U.V.

1) Spectres de solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique

Tous nos spectres ont été pris par comparaison à l'acide sulfurique anhydre. Les pesées ont été effectuées à la balance automatique METTLER qui permet une précision de l'ordre de $\pm 0,05$ mg.

Les solutions sont faites dans des ballons jaugés étalons de 10 cm³. La précision sur la hauteur du maximum d'absorption n'est pas ici un facteur déterminant. Nous nous som-

mes essentiellement attachés à obtenir une reproductibilité de l'ordre de 5°/o sur l'intensité du maximum. Nous n'attachons à ces mesures qu'une valeur qualitative, nous travaillons en effet dans une zone de concentration où la loi de Lambert-Beer n'est plus applicable. Les chiffres avancés n'auraient donc qu'une précision illusoire. Nous avons en outre signalé la diminution lente de la bande d'absorption avec le temps. Tous ces facteurs conjugués font que nous n'attendons de ces mesures qu'un renseignement qualitatif, relatif à la seule position du maximum d'absorption.

2) Détermination des espèces ioniques.

La technique utilisée est la même que celle dont nous parlons plus haut. Les solutions d'eau dans l'acide sulfurique sont effectuées à l'aide d'eau de conductivité pesée et diluée dans des ballons jaugés de 10 cm³.

Les spectres des oléums sont tous comparés à l'acide sulfurique anhydre. Sauf celui de l'ion pyrosulfate acide, pour lequel on a choisi l'oléum comme référence.

C - SPECTRES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE.

I - Produits utilisés :

Les produits que nous utilisons sont les mêmes que ceux que nous employons pour étudier les spectres RAMAN. Le fluorure d'acétylène a été préparé par la méthode de MASHENTSEV (97). Le bromure d'acétylène est le produit R.P. que l'on redistille dans un appareil en verre muni de rodages.

II - Spectres Infra-rouge (*)

Les spectres Infra-rouge ont été obtenus à l'aide de l'appareil "Infra-Cord" de la Maison Perkin-Elmer. La technique utilisée pour prendre les spectres des solutions dans

(*) M. JACQUIER a mis aimablement le spectrographe I.R. qu'il utilise à notre disposition. Nous le remercions vivement.

l'acide sulfurique consiste à protéger les cuves en chlorure de sodium à l'aide de films en polyéthylène.

DEUXIEME PARTIE

REACTIVITE DES SOLUTIONS D'HALOGENURES D'ACETYLE ET D'ANHYDRIDE ACETIQUE DANS L'ACIDE SULFURIQUE

--:--:--:--

INTRODUCTION

--:--:--:--

Dans la première partie nous avons mis en évidence la structure des solutions d'acide acétique et des halogénures d'acétyle dans l'acide sulfurique. Nous avons également avancé une hypothèse pour expliquer d'une part, la dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique et d'autre part la différence qui existe entre les solutions d'anhydride dans l'acide sulfurique et celles d'acide acétique dans un oléum.

Dans la deuxième partie de notre travail nous allons étudier la réactivité des différents systèmes sur l'anisol. Cette étude, conjuguée avec les résultats de la première partie, va nous donner des renseignements sur le mécanisme de l'acétylation et sur la nature de l'espèce responsable de la réaction.

Nous nous attacherons, en premier lieu à mettre en évidence quelle est l'espèce qui peut être considérée comme responsable de l'acétylation, d'une part lorsque les halogénures d'acétyle sont utilisés comme agent d'acétylation, et d'autre part lorsqu'on emploie l'anhydride acétique. La diffi-

culté réside dans le fait que les solutions dont nous avons étudié la structure à l'aide des spectres RAMAN sont des solutions dans lesquelles l'acide sulfurique se trouve en excès, ou tout au moins en quantité équimoléculaire, par rapport à l'agent d'acétylation, alors que les solutions que l'on utilise dans les réactions d'acétylation de l'anisol contiennent des proportions beaucoup plus faible d'acide sulfurique. On explique le fait que la réaction se fasse malgré cette faible proportion d'acide catalyseur par la régénération d'un proton à partir de la cétone formée, proton qui à son tour réagit sur l'agent d'acylation pour donner naissance à l'espèce acétylante.

Lorsque nous aurons déterminé la nature de l'espèce responsable de l'acétylation nous étudierons les différents mécanismes qui semblent compatibles avec nos résultats expérimentaux. En ce qui concerne l'acétylation de l'anisol par l'anhydride acétique, catalysée par l'acide sulfurique le problème est beaucoup plus délicat du fait que nous ne connaissons pas de manière absolue la structure des solutions et que les systèmes utilisés pour effectuer les réactions ne contiennent que de faibles quantités d'acide sulfurique, alors que les solutions sur lesquelles a été déterminée la structure sont des solutions dans lesquelles l'acide sulfurique joue en général le rôle de solvant. Nous avons toutefois réussi à expliquer la structure de toutes les solutions, mêmes celles dont la teneur en acide sulfurique est faible.

En outre la déshydratation de l'acide sulfurique par l'anhydride acétique donne naissance à de l'acide pyrosulfurique qui est un agent actif de sulfonation. La réaction concurrente de sulfonation va donc être très rapide dans ces cas-là, ce qui va considérablement gêner nos mesures sur la réactivité.

Notre travail va donc comporter deux parties distinctes. Le Chapitre IV dans lequel nous étudierons la réac-

tivité des halogénures d'acétylène et de l'acide acétique sur l'anisol en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur.

Le chapitre V dans lequel nous nous efforcerons de déterminer la nature de l'espèce acétylante et le mécanisme réactionnel dans le cas où l'anhydride acétique est l'agent d'acétylation.

C H A P I T R E I V

-:-:-:-

MECANISME DE L'ACYLATION DE L'ANISOL PAR LES HALOGENURES D'ACETYLE CATALYSEE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

-:-:-:-

A - REACTIVITE SUR L'ANISOL DES SOLUTIONS DE CHLORURE D'ACETYLE ET D'ACIDE ACETIQUE DANS L'ACIDE SULFURIQUE.

Dans ce paragraphe nous avons étudié la réactivité vis-à-vis de l'anisol des solutions d'halogénures d'acétyle et des solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique. Pour mener à bien cette étude nous avons effectué des mesures de vitesse d'acétylation et des mesures de vitesse moyenne en fonction de la concentration en acide sulfurique.

I - Etude de la vitesse d'acétylation.

Nous avons déterminé le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps. Les réactions effectuées en prenant toujours les mêmes proportions de réactifs, sont arrêtées au bout de temps déterminés. Le rendement en cétone permet de mesurer le degré d'avancement de la réaction.

1) Réactions avec l'acide acétique.

Les solutions d'acide sulfurique dans l'acide acétique ne permettent pas d'obtenir de cétone quel que soit le temps de réaction, en laissant par exemple les réactifs 12 heures en contact, nous n'avons pas réussi à isoler de p-méthoxyacétophénone.

2) Réactions avec le bromure d'acétyle.

Nous avons étudié la vitesse d'acylation de l'anisol par le bromure d'acétyle en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur. Avec des temps de réaction assez longs nous avons pu séparer quelques traces de p-méthoxyacétophénone. C'est ainsi que par exemple au bout de 3 heures nous avons obtenu 0,3 gramme de cétone, ce qui correspond à un rendement de l'ordre de 0,1 %.

3) Réaction avec le chlorure d'acétyle :

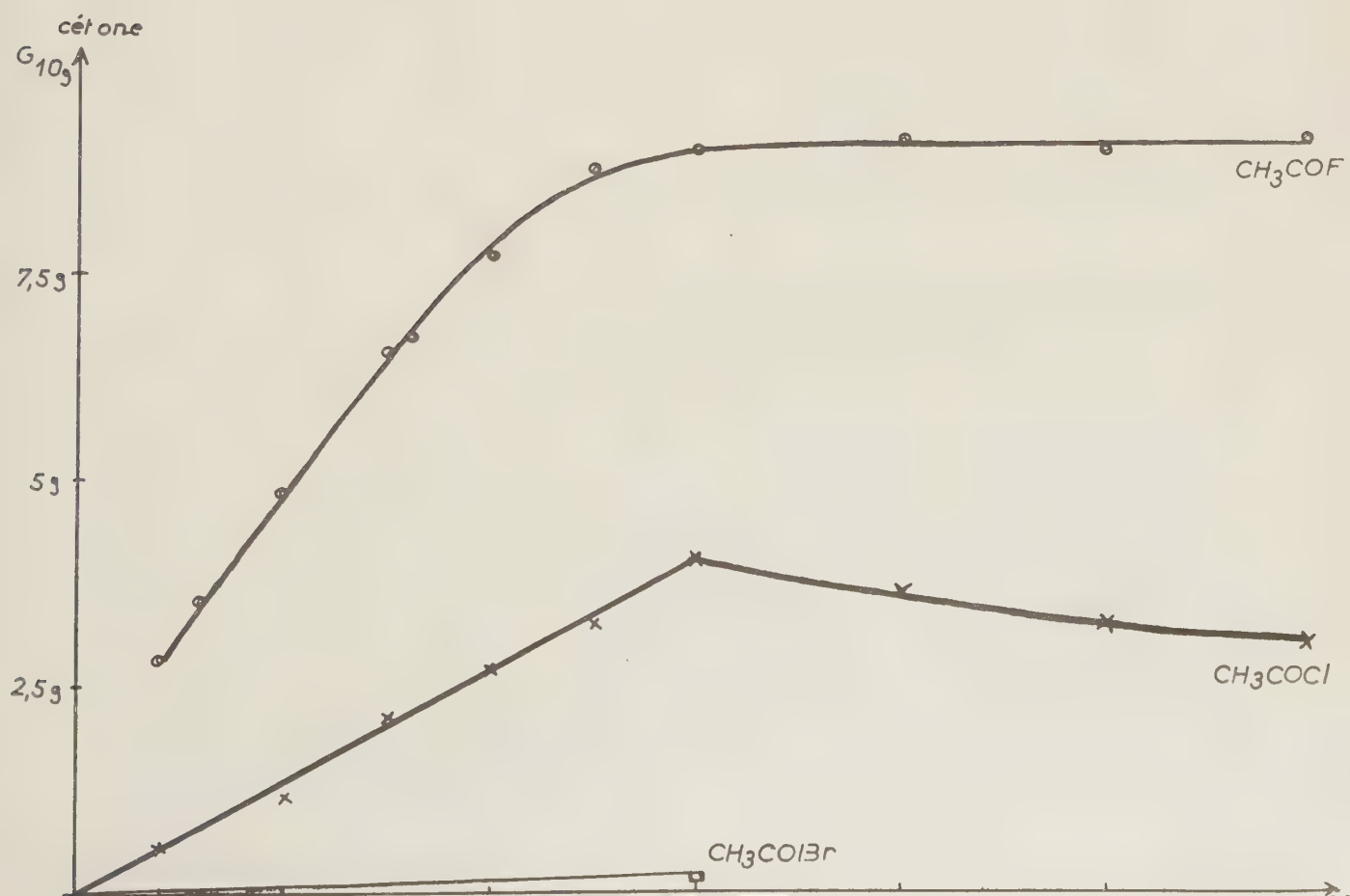
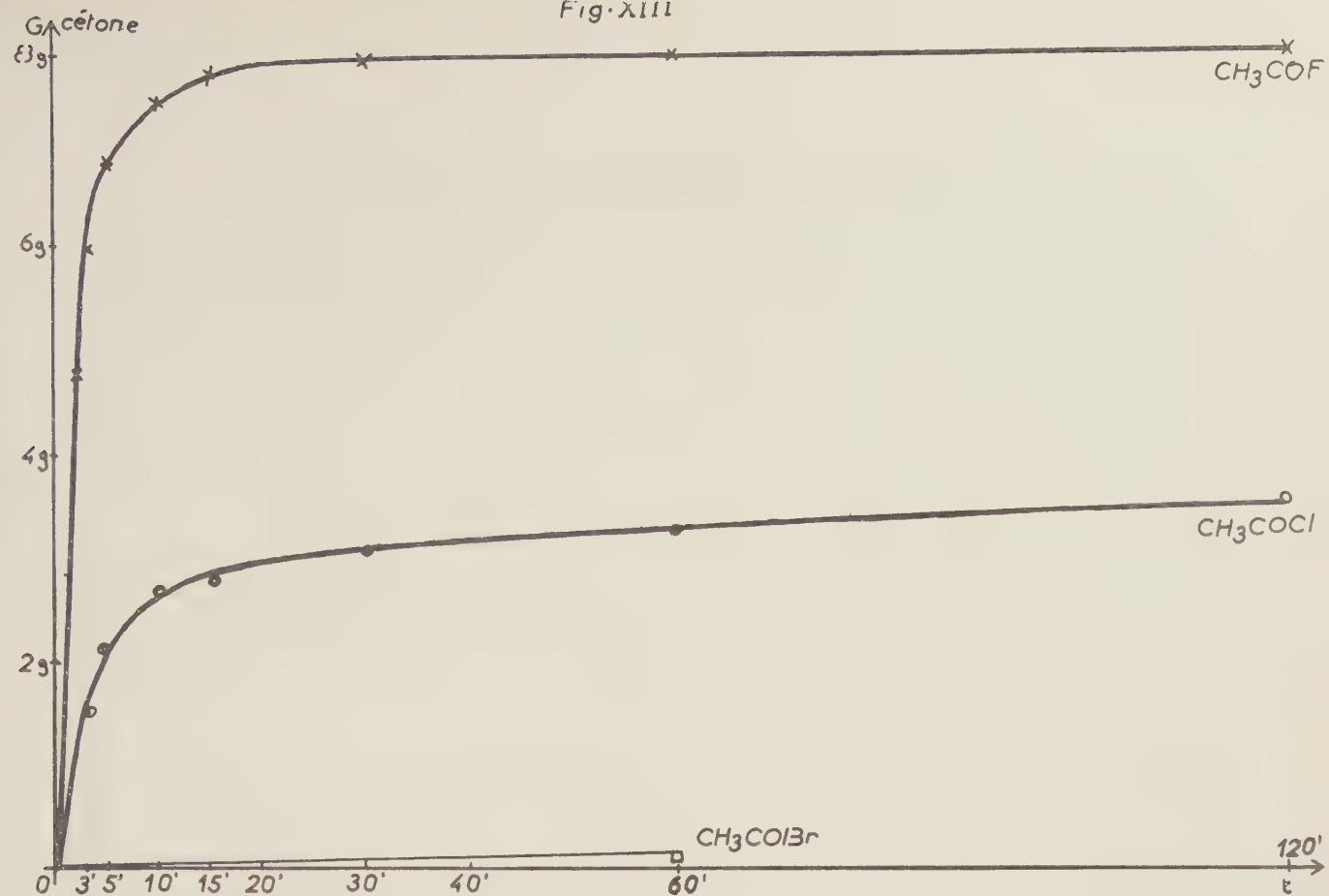
Lorsqu'on utilise le chlorure d'acétyle comme agent d'acétylation, on obtient des quantités de p-méthoxyacétophénone plus importantes que dans le cas du bromure. Nous observons une courbe de vitesse qui est représentée sur la figure (XIII). Cette courbe est obtenue en portant la quantité de cétone isolée en fonction du temps. Le temps de demi-réaction est atteint au bout de 3 minutes et la partie rectiligne de la courbe possède une pente égale à 0,004 mole de cétone/minute. Elle représente la vitesse initiale de la réaction.

Le Tableau A résume les résultats des opérations que nous avons effectuées.

TABLEAU A.

N° Exp.	SO ₄ H ₂ mol-gr.	C ₆ H ₅ OCH ₃ mol-gr.	CH ₃ COCl mol-gr.	Temps de réaction	quantité de cétone	
					gramme	mol-gr.
1	0,15	0,25	0,33	3 mn.	1,6	0,010
2	0,15	0,25	0,33	5 mn.	2,1	0,014
3	0,15	0,25	0,33	10 mn.	2,8	0,018
4	0,15	0,25	0,33	30 mn.	3,1	0,020
5	0,15	0,25	0,33	60 mn.	3,3	0,022
6	0,15	0,25	0,33	120 mn.	3,6	0,024
7	0,15	0,25	0,33	180 mn.	4	0,027

Fig. XIII



4) Réaction avec le fluorure d'acétyle.

Nous avons effectué le même travail en utilisant le fluorure d'acétyle. Le Tableau B résume les résultats que nous avons obtenus au cours des différentes opérations. Les quantités de cétone sont plus importantes que celles que nous avons isolées dans le cas du chlorure d'acétyle. Sur la figure (XIII) nous avons représenté la courbe de vitesse obtenue en portant les quantités de cétone en fonction du temps. Le temps de demi-réaction est atteint au bout d'une minute trente secondes et la vitesse initiale de la réaction est égale à 0,017 mole de cétone par minute.

TABLEAU B

N° Exp.	SO ₄ H ₂ mol-gr.	CH ₃ COF mol-gr.	C ₆ H ₅ OCH ₃ mol-gr.	Temps de réaction	cétone obtenue	
					gramme	mol-gr.
1	0,15	0,33	0,25	2 mn.	4,8	0,032
2	0,15	0,33	0,25	3 mn.	6	0,040
3	0,15	0,33	0,25	5 mn.	6,8	0,045
4	0,15	0,33	0,25	10 mn.	7,4	0,049
5	0,15	0,33	0,25	15 mn.	7,7	0,051
6	0,15	0,33	0,25	30 mn.	7,8	0,052
7	0,15	0,33	0,25	60 mn.	7,9	0,0525
8	0,15	0,33	0,25	120 mn.	8	0,053
9	0,15	0,33	0,25	180 mn.	7,8	0,052

II - Etude de la vitesse moyenne d'acétylation en fonction de la concentration en acide sulfurique.

Nous avons étudié l'acétylation de l'anisol en fonction de la concentration en acide sulfurique.

Pour mener à bien ce travail, nous avons effectué une série de réactions au cours desquelles la proportion d'halogénure d'acétyle et d'anisol reste la même, en utilisant des quantités croissantes d'acide sulfurique. La durée de chacune des opérations est de 30 minutes. Nous pouvons considérer ces mesures comme des mesures de vitesse moyenne de la réaction en fonction de la concentration en acide sulfurique.

1) Vitesse moyenne dans le cas de l'acide acétique et du bromure d'acétyle.

En ce qui concerne l'acide acétique, quelle que soit la proportion d'acide sulfurique on n'arrive pas à séparer de p-méthoxyacétophénone.

Lorsqu'on utilise le bromure d'acétyle comme agent d'acétylation on recueille quelques traces de cétone quand la proportion d'acide sulfurique utilisée est 0,5 mole par mole de bromure d'acétyle.

2) Vitesse moyenne dans le cas du chlorure d'acétyle.

Le Tableau C rassemble les résultats que nous avons obtenus :

TABLEAU C

N° Exp.	$C_6H_5OCH_3$ mol-gr.	SO_4H_2 mol-gr.	CH_3COCl mol-gr.	Cétone gramme	Rendement mol-gr. de cétone / mol-gr. d'anisol
1	0,25	0,02	0,33	0,5	0,01
2	0,25	0,05	0,33	1,2	0,03
3	0,25	0,075	0,33	2,1	0,05
4	0,25	0,1	0,33	2,7	0,07
5	0,25	0,125	0,33	3,2	0,08
6	0,25	0,15	0,33	4	0,11
7	0,25	0,20	0,33	3,6	0,10
8	0,25	0,25	0,33	3,2	0,08
9	0,25	0,30	0,33	3	0,08

Nous avons porté sur la figure (XIII) la quantité de cétone isolée en fonction du nombre de moles d'acide sulfurique utilisées au cours de la réaction. Nous constatons que pour des quantités d'acide allant de 0 à 0,15 mole, le rendement en cétone croît linéairement, ce qui semblerait relier le rendement de l'opération à la concentration en ions $(CH_3\overset{\times}{COH})^+$ existant dans le mélange réactionnel. Pour des quantités d'acide sulfurique supérieures à 0,15 mole le ren-

dement en cétone diminue. Ce fait s'explique facilement si l'on considère la sulfonation du noyau aromatique qui peut être produite par l'acide sulfurique anhydre. Cette réaction est d'ailleurs d'autant plus rapide que la concentration en acide sulfurique est plus élevée, ce qui explique qu'elle soit plus rapide que l'acétylation dans les opérations où la proportion d'acide sulfurique est supérieure à 0,15 mole.

Dans chacune des expériences, pour montrer que cette réaction de sulfonation intervient de manière effective, nous avons traité la phase aqueuse de la réaction. Nous avons ainsi pu isoler et identifier le paraméthoxybenzène sulfonate de sodium. Une étude quantitative n'a pas été possible car ce sel précipite mélangé à de l'acétate de sodium provenant de l'acide acétique contenu dans la phase aqueuse. Une séparation des deux sels de sodium permettant une étude quantitative sérieuse nous a semblé difficile.

Il nous a paru intéressant d'étudier quelle pouvait être l'influence de l'ordre d'introduction du chlorure d'acétyle et de l'acide sulfurique sur le rendement. Nous avons donc recommencé certaines des opérations du Tableau C en versant sur l'anisol la solution d'halogénure d'acétyle dans l'acide sulfurique. Le Tableau D résume les résultats obtenus et montre que l'ordre d'introduction n'a aucune influence sur le rendement en cétone .

TABLEAU D

N° Expérien.	SO_4H_2 mol-gr.	Cétone , grammes isolés	
		SO_4H_2 seul	SO_4H_2 -AcCl
1	0,05	1,2	1,1
2	0,1	2,7	2,4
3	0,15	4	4,1
4	0,2	3,2	2,9

3) Vitesse moyenne dans le cas du fluorure d'acétyle.

Les expériences que nous avons effectuées correspondent à l'acétylation de 0,25 mole d'anisol par 0,33 mole de fluorure d'acétyle en utilisant des quantités croissantes d'acide sulfurique comme catalyseur. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau E.

TABLEAU E

N° Exp.	SO ₄ H ₂ mol-gr.	C ₆ H ₅ OCH ₃ mol-gr.	CH ₃ COF mol-gr.	Cétone gramme.	Rendement mol-gr de cétone / mol-gr. d'anisol
1	0,02	0,25	0,33	2,8	0,075
2	0,03	0,25	0,33	3,5	0,09
3	0,05	0,25	0,33	4,8	0,13
4	0,075	0,25	0,33	6,5	0,17
5	0,08	0,25	0,33	6,7	0,18
6	0,1	0,25	0,33	7,7	0,20
7	0,125	0,25	0,33	8,7	0,23
8	0,15	0,25	0,33	9	0,24
9	0,2	0,25	0,33	9,2	0,24
10	0,25	0,25	0,33	9,1	0,24
11	0,30	0,25	0,33	9	0,24

Nous avons également tracé une courbe en portant les quantités de cétone obtenues en fonction du nombre de moles d'acide sulfurique mises en jeu. Cette courbe est représentée sur la figure (XIII). Nous constatons que pour des proportions d'acide allant de 0 à 0,15 mole la quantité de cétone isolée croît à peu près linéairement, elle atteint ensuite un maximum et le rendement en cétone reste alors le même quelle que soit le nombre de moles de catalyseur utilisées. Ce palier peut être attribué, comme dans le cas des acétylations par le chlorure d'acétyle, à la réaction concurrente de sulfonation. Nous n'assistons pas ici à une diminution du rendement comme dans le cas du chlorure d'acétyle. Nous pouvons expliquer ce phénomène en considérant la vitesse de la

réaction concurrente de sulfonation. La vitesse de cette réaction est proportionnelle à la concentration en acide sulfurique. C'est ainsi que, pour de fortes concentrations en acide, elle agit plus rapidement que la réaction d'acylation, aboutissant de la sorte à une diminution du rendement en cétone, dans le cas du chlorure d'acétyl. Mais en ce qui concerne les acétylations effectuées à l'aide du fluorure d'acétyl nous avons montré qu'elles s'effectuaient plus rapidement que celles qui étaient effectuées par le chlorure d'acétyl, ce qui explique que l'on assiste ici à une stabilité plutôt qu'à une diminution du rendement. Nous avons pour chacune des opérations isolé et identifié le sel de sodium de l'acide p-méthoxybenzène-sulfonique formé par la réaction de sulfonation.

III - Conclusion des résultats obtenus.

Les expériences que nous avons effectuées sur la réactivité des halogénures d'acétyl nous ont permis de voir que la réactivité de ces composés sur l'anisol dépendait de la nature de l'halogénure.

Nous avons également pu constater que le fluorure d'acétyl était beaucoup plus réactif que les autres, l'ordre croissant de réactivité étant le suivant :



Nous introduisons l'acide acétique dans cette série, car la réactivité nulle des solutions d'acide acétique dans l'acide sulfurique représente un résultat intéressant. Il montre, en effet, que l'ion acidium acétique n'est pas un agent d'acétylation. Ce résultat avait déjà été énoncé par BURTON et PRAILL (2) qui avaient constaté que les solutions d'acide acétique dans l'acide perchlorique n'avaient aucune action sur l'anisol.

Le travail que nous avons effectué sur la réactivité nous montre également que le rendement est proportionnel à la concentration en acide sulfurique, tout au moins tant que la réaction concurrente de sulfonation n'est pas prédominante.

Ce fait semblerait montrer que le rendement est proportionnel à la concentration en halogénures d'acétyloxonium, impliquant par là, que ces halogénures seraient les espèces responsables de l'acétylation. Cependant avant de conclure, il est nécessaire d'analyser les résultats de manière plus approfondie. Ce fait montre néanmoins que la réaction n'est pas due à l'action du chlorure d'acétyle libre.

B - ANALYSE DES RESULTATS.

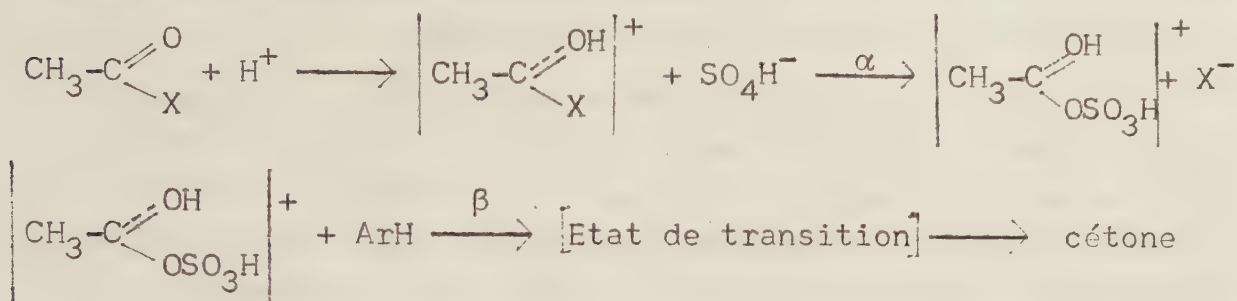
I - Détermination des espèces responsables de l'acétylation.

Les spectres de vibration nous ont permis de conclure à la présence des halogénures d'acétyloxonium dans les solutions d'halogénures d'acétyle dans l'acide sulfurique. Ceci ne prouve pas que ce soient les seules espèces présentes dans les solutions, et encore moins que ce soient les espèces responsables de la réaction d'acétylation. Nous savons, en effet, que les spectres de vibration et surtout les spectres RAMAN ne renseignent que sur les espèces présentes en forte proportion dans la solution. C'est ainsi que nous pouvons facilement imaginer que, comme dans le cas des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique, l'ion sulfate acide réagisse sur l'halogénure d'acétyloxonium pour donner naissance à un sulfate acide d'acétyloxonium, la réaction pouvant s'écrire :



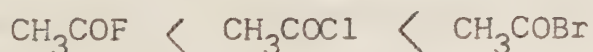
Le sulfate acide d'acétyloxonium formé serait l'espèce capable de réagir sur l'anisol. Nous allons donc examiner quels seraient les résultats expérimentaux que nous devrions observer dans le cas où le mécanisme de la réaction étudiée passerait par l'intermédiaire du sulfate acide d'acétyloxonium.

Dans de telles conditions, le mécanisme peut être représenté de la manière suivante :



L'étape lente du processus peut être, soit la formation du sulfate acide d'acétyloxonium par attaque de l'ion sulfate acide sur l'halogénure d'acétyloxonium(α) soit la réaction du sulfate acide d'acétyloxonium sur le noyau aromatique (β).

L'étape α comporte l'attaque de l'ion sulfate acide sur l'halogénure d'acétyloxonium avec rupture de la liaison carbone-halogène. Si l'étape lente du mécanisme était l'étape α , nous devrions observer une réactivité qui dépendrait de la nature de l'halogénure. Cela se vérifie expérimentalement. Mais l'attaque de l'ion sulfate acide avec rupture de la liaison carbone-halogène sera d'autant plus facile que la liaison carbone-halogène sera polarisable. Autrement dit l'ordre croissant des réactivités devrait être, dans ce cas là, le même que l'ordre croissant de la polarisabilité de la liaison carbone-halogène. Nous devrions donc observer une réactivité qui croîtrait dans l'ordre :



Ceci est en opposition avec les résultats expérimentaux qui font ressortir un ordre inverse des réactivités. Dans ces conditions si l'acétylation se fait par l'intermédiaire du sulfate acide d'acétyloxonium, l'étape lente du processus ne peut être l'étape α .

Si l'étape lente du mécanisme était l'étape β , la réactivité devrait alors être indépendante de la nature de

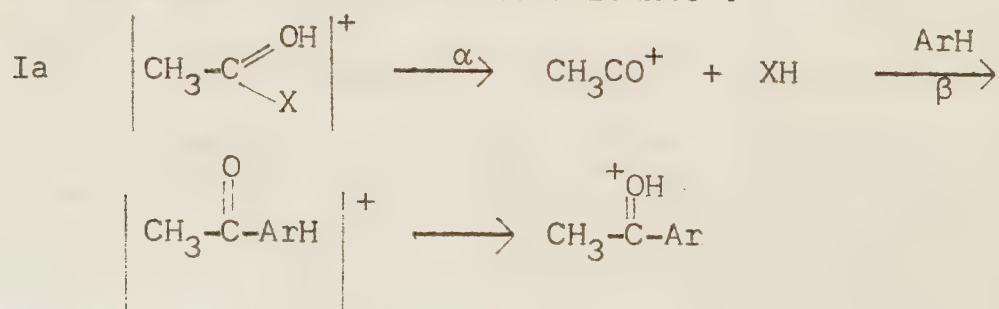
l'halogénure utilisé puisque celui-ci n'intervient pas dans l'étape lente du processus. Ce résultat est aussi en contradiction avec les observations expérimentales.

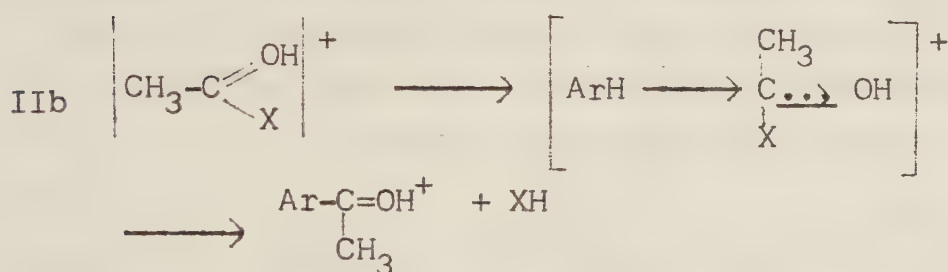
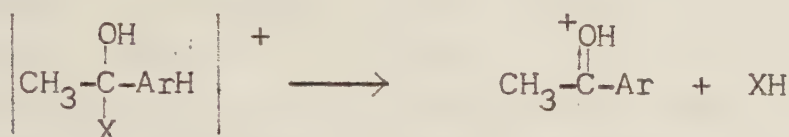
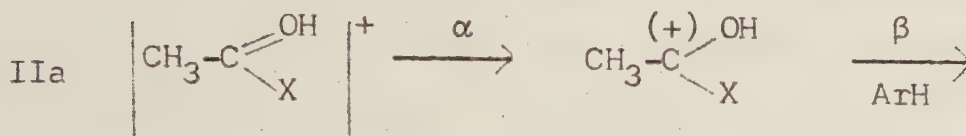
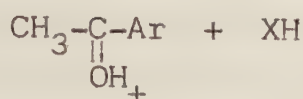
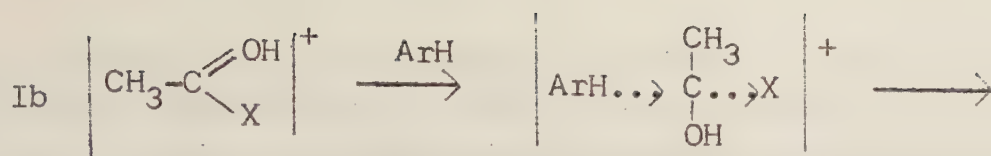
Dans ces conditions nous voyons que l'acétylation ne peut passer par l'intermédiaire d'un sulfate acide d'acétyloxonium. Cela suppose donc que les halogénures d'acétyloxonium sont bien les espèces responsables de l'acétylation. Ce résultat est en accord avec le fait que le rendement de la réaction est proportionnel à la concentration en acide sulfurique, c'est là dire à la concentration en halogénure d'acétyloxonium.

Nous devons noter, en outre, que la présence d'un sulfate acide d'acétyloxonium est en désaccord avec les spectres U.V. des solutions de chlorure d'acétylène dans l'acide sulfurique car dans ces spectres nous n'avons pas observé de bande qui puisse être attribuée à une espèce présente en faible quantité comme c'était le cas pour les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

II - Etude des Mécanismes possibles.

Nous venons de montrer que l'acétylation dans le cas étudié s'effectuait par l'intermédiaire des halogénures d'acétyloxonium. Dans ces conditions on peut penser que la réaction va pouvoir procéder suivant 4 mécanismes. Nous écrivons ces 4 mécanismes de la manière suivante :



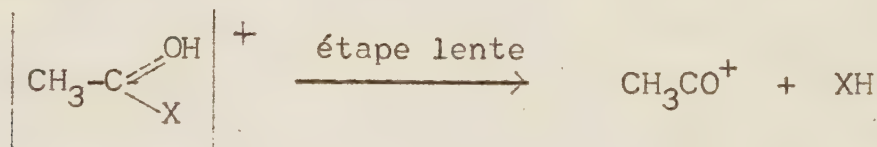


Les mécanismes Ia et Ib impliquent la rupture de la liaison carbone-halogène. Le mécanisme Ia correspond à un processus monomoléculaire qui se fait par l'intermédiaire de l'ion acylium. Le mécanisme Ib correspond à un processus bimoléculaire au cours duquel le nucléophile attaque et provoque la rupture de la liaison carbone-halogène. Les mécanismes IIa et IIb sont respectivement des mécanismes monomoléculaire et bimoléculaire qui comportent la rupture de la liaison existant entre l'atome de carbone et l'oxygène. Le mécanisme monomoléculaire implique donc que la réaction se fasse par l'intermédiaire d'un carbocation dont la charge est localisée uniquement sur l'atome de carbone. Le processus bimoléculaire suppose que le nucléophile attaque l'halogénure d'acétyloxonium de manière à provoquer, au cours de l'état de transition, la rupture de la liaison π du groupement $\text{C} \cdots \text{OH}$.

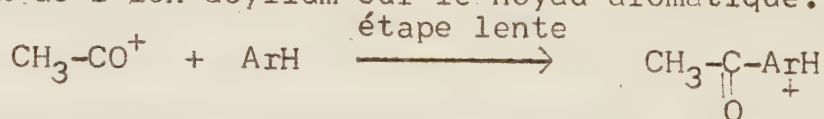
Nous allons examiner, en premier lieu, la possibilité pour des mécanismes Ia et Ib d'être effectivement les mécanismes réactionnels. Examinons tout d'abord le mécanisme monomoléculaire. L'étape lente de la réaction peut être soit l'étape α de formation de l'ion acylium à partir de l'halogénure d'acétyloxonium, soit l'étape β de réaction de l'ion acylium formé, sur l'aromatique. Si l'étape lente du processus était l'étape α nous devrions observer une réactivité qui dépende de la nature de l'halogénure, l'étape α impliquant en effet la rupture de la liaison carbone-halogène avec départ d'une molécule d'hydracide. La rupture de la liaison carbone-halogène sera en outre d'autant plus facile que cette liaison sera faible. C'est ainsi que l'ordre de réactivité croissante devrait être l'ordre croissant de polarisabilité de la liaison carbone-halogène. Il devrait par conséquent être :



Ce résultat est l'inverse de celui que nous observons en pratique, ce qui élimine la possibilité d'un mécanisme par l'ion acylium dont l'étape lente serait la formation de cet ion.



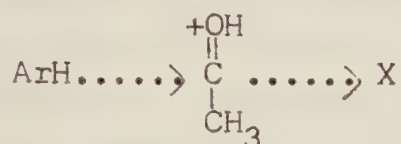
Considérons le cas où l'étape lente du processus serait la réaction de l'ion acylium sur le noyau aromatique.



Dans ces conditions la réactivité devrait être indépendante de la nature de l'halogénure, l'atome d'halogène n'intervenant pas dans l'étape lente du processus. Ceci est encore en contradiction avec les résultats expérimentaux. Ainsi, le mécanisme Ia qui suppose le passage par l'intermédiaire d'un ion acylium n'est pas en accord avec les résultats que nous

avons observés sur les réactivités.

Nous allons examiner maintenant si le mécanisme Ib bimoléculaire est en accord avec les résultats expérimentaux. Ce mécanisme suppose l'attaque du nucléophile sur l'halogénure d'acétyloxonium. Cette attaque produit un état de transition au cours duquel s'amorce la rupture de la liaison carbone-halogène.



L'attaque du noyau aromatique et la rupture simultanée de la liaison carbone-halogène seront d'autant plus faciles que la liaison sera polarisable, c'est à dire que l'ordre de réactivité devrait croître dans le sens des polarisabilités croissantes de la liaison carbone-halogène. Autrement dit dans l'ordre :



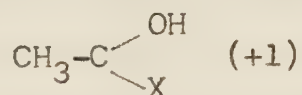
qui est l'ordre inverse de celui que nous avons observé expérimentalement, cela permet d'éliminer la possibilité du mécanisme bimoléculaire Ib.

Ainsi les mécanismes qui supposent la rupture de la liaison carbone-halogène au cours d'une étape cinétique du processus ne peuvent satisfaire aux résultats que nous avons trouvés expérimentalement. Ce fait nous montre que la rupture de la liaison ne peut être une étape lente du mécanisme. Elle se produit certainement dans une étape rapide et ultérieure.

Dans ces conditions les seuls mécanismes qui semblent compatibles avec les résultats expérimentaux sont les mécanismes IIa et IIb. Ces processus sont respectivement mono et bimoléculaires. Ils supposent la rupture de la liaison π qui existe entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène, comme étape lente; la rupture de la liaison carbone-halogène,

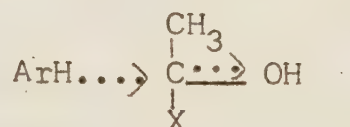
intervenant dans une étape ultérieure rapide.

Le mécanisme monomoléculaire implique la rupture de la liaison précédant l'attaque sur le nucléophile. Cela signifie que l'espèce effectivement réagissante serait le carbocation dont la charge est portée uniquement par l'atome de carbone.

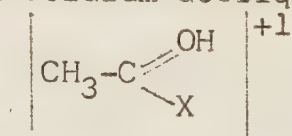


Ce mécanisme peut paraître artificiel à priori. Cependant nous pensons qu'il est nécessaire de l'envisager, au même titre que le mécanisme (Ia) impliquant la formation d'un ion acylium. Une rupture de la liaison π sous l'effet du milieu semble aussi plausible sinon plus probable que l'ouverture de la liaison σ carbone-halogène. En effet, la liaison π se trouve affaiblie par la fixation du proton sur l'atome d'oxygène, ce qui signifie que le milieu devra fournir moins d'énergie pour rompre cette liaison π qu'il devrait en fournir pour rompre la liaison carbone-halogène.

Il semble que la réaction doive procéder par le mécanisme bimoléculaire comportant l'addition nucléophile de l'aromatique sur l'halogénure d'acétyloxonium avec ouverture de la liaison π partielle existant entre l'atome de carbone et l'oxygène.



En effet, si nous considérons les différents halogénures et l'ion acidium acétique:



nous savons que ces composés ont leur charge répartie sur l'ensemble de l'ion. La répartition de cette charge va se trouver influencée par la nature du substituant X. Ainsi, plus l'atome d'halogène sera électronégatif, et plus la déficience

électronique sur l'atome de carbone sera élevée. C'est-à-dire que la charge positive sur l'atome de carbone va augmenter dans l'ordre de l'électronégativité croissante du substituant X. Nous observons donc, si δ_x représente la déficience électronique, l'ordre suivant :



Nous retrouvons donc le même ordre que celui que nous avons observé pour la réactivité des halogénures d'acétyle sur l'anisol. L'importance de la déficience électronique dans la réactivité est soulignée par la place occupée par l'ion acidium acétique. Cet ion, nous l'avons vu, appartient au groupe de symétrie C_{2v} , ce qui suppose une symétrie dans la répartition des charges. En outre, le caractère partiel de double liaison de la liaison C-O est plus accentué que dans le cas du chlorure d'acétyl-oxonium, ce qui amène à penser que la déficience électronique sur l'atome de carbone est plus faible. Ce fait est en accord avec son inertie dans la réaction d'acétylation. La déficience électronique de l'atome de carbone semble donc être un facteur déterminant de la réaction. Cette particularité est en accord avec un processus bimoléculaire. En effet, le point qui est déterminant dans le mécanisme bimoléculaire est la facilité et la vitesse de formation de l'état de transition. Or ce qui conditionne la rapidité de formation de l'état de transition est d'une part la charge négative du nucléophile et d'autre part la déficience électronique sur l'atome de carbone. Le nucléophile étant dans le cas étudié toujours l'anisol c'est donc la déficience électronique sur l'atome de carbone qui va essentiellement déterminer la vitesse de formation de l'état de transition. C'est elle qui par conséquent conditionne la réactivité dans le cas d'un mécanisme bimoléculaire.

III - Réactivité sur différents noyaux aromatiques.

Les arguments que nous venons d'énoncer jouent en faveur d'un mécanisme bimoléculaire. Néanmoins pour avoir une connaissance plus complète du mécanisme nous avons considéré

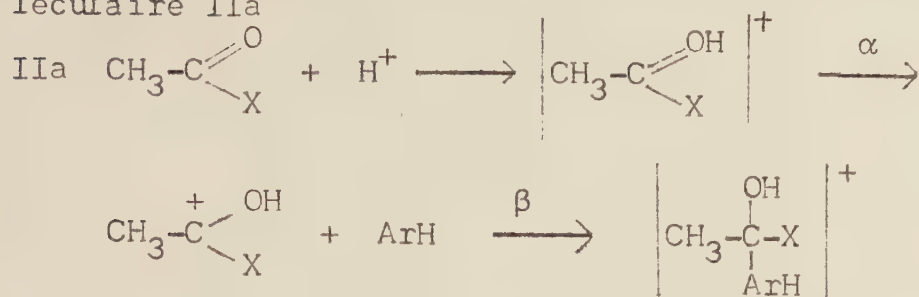
la réactivité des halogénures d'acétyle catalysée par l'acide sulfurique sur différents noyaux aromatiques. Nous nous sommes heurtés alors à des difficultés expérimentales car au cours des réactions effectuées avec le benzène, le toluène, le m-xylène et le triméthyl 1-3-5 benzène, le milieu réactionnel n'est pas homogène comme dans le cas de l'anisol. Les produits mis en réaction se séparent en deux couches distinctes. Ce fait est très gênant car il rend impossible une comparaison directe des résultats. Pour pallier à cet inconvénient, nous avons considéré la vitesse moyenne d'acétylation en utilisant le chlorure d'acétyle comme solvant. Dans de telles conditions le milieu réactionnel reste homogène. Nous avons donc effectué des mesures de vitesse moyenne d'acétylation du benzène, du toluène, du métaxylène, du mésitylène et de l'anisol en présence d'un gros excès de chlorure d'acétyle en utilisant l'acide sulfurique anhydre comme catalyseur. Le Tableau F consigne les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU F

N° Exp.	Aromatique	SO ₄ H ₂ mol-gr.	CH ₃ COCl mol-gr.	Temps de réaction	Cétone mol-gr.
1	C ₆ H ₆	0,15	4	30 mn.	0
2	C ₆ H ₅ CH ₃	0,15	4	30 mn.	0,001
3	m-xylène	0,15	4	30 mn.	0,005
4	mésitylène	0,15	4	30 mn.	0,035
5	C ₆ H ₅ OCH ₃	0,15	4	30 mn.	0,040

Comme nous pouvons le constater la vitesse moyenne de la réaction dépend de la nature du noyau aromatique. Ce fait et la dépendance de la réactivité avec la nature de l'halogénure montrent que le mécanisme de la réaction est certainement un mécanisme bimoléculaire. Ils écartent la possibilité du mécanisme monomoléculaire.

En effet si nous considérons le processus monomoléculaire IIa



l'étape lente peut être soit l'étape α de formation du carbocation, soit l'étape β de réaction du carbocation sur le noyau aromatique.

Si l'étape lente du processus est l'étape α , la réactivité ne devrait pas dépendre de la nature du noyau aromatique ce qui est contraire à ce que l'on observe expérimentalement. Si l'étape lente du processus est l'étape β la réactivité doit dépendre de la nature du nucléophile, mais elle doit être indépendante de l'halogénure d'acétyl utilisé. En effet dans ce cas-là la réaction se fait par l'intermédiaire d'un carbo-cation dont la charge est portée uniquement par l'atome de carbone. Dans ces conditions la nature de l'halogénure n'a aucune influence sur le déroulement de la réaction, puisque d'une part l'élimination de l'atome d'halogène intervient dans une étape ultérieure et rapide et que d'autre part la formation du carbo-cation n'est pas une étape cinétique du mécanisme, ces deux causes pouvant seules motiver une dépendance de la réactivité avec la nature de l'halogénure. En conséquence l'étape lente du mécanisme ne peut être l'étape β les résultats que l'on devrait attendre étant contraires aux résultats expérimentaux. Ainsi le mécanisme monomoléculaire n'est pas le processus de la réaction.

Notre travail apporte un certain nombre d'arguments en faveur d'un processus bimoléculaire. Il sera cependant nécessaire d'entreprendre une étude cinétique plus poussée pour arriver à des résultats plus quantitatifs. Il sera en

particulier intéressant d'étudier la réactivité sur différents noyaux aromatiques, de manière à considérer quelle est la part du nucléophile dans la réaction et de mettre en évidence le mode de rupture de la liaison carbone-halogène. Les expériences que nous avons faites nous permettent seulement de mettre en évidence des différences de réactivité.

Un point qui nous paraît intéressant à soulever est le fait que la réaction de sulfonation se produise même lorsqu'on ajoute le mélange chlorure d'acétyle-acide sulfurique à l'anisol. En effet dans de telles conditions on ajoute des ions sulfate acide et des halogénures d'acétyloxonium. L'ion sulfate acide n'est pas un agent de sulfonation, ce fait réclame une explication. Ce phénomène semble supposer que l'ion sulfate acide aide au départ du proton provenant du noyau aromatique, formant ainsi de l'acide sulfurique qui peut provoquer la sulfonation de l'anisol. Cette explication nous a été suggérée par les expériences qui ont été effectuées sur la nitration et pour lesquelles cette supposition a été formulée (98).

C H A P I T R E V

-:-:-:-

MECANISME DE L'ACYLATION DE L'ANISOL PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE CATALYSEE PAR L'ACIDE SULFURIQUE

-:-:-:-

A - INTRODUCTION

Dans le Chapitre III nous avons examiné le mécanisme de la réaction de l'anhydride acétique avec l'acide sulfurique. Nous avons été amenés en particulier à formuler une hypothèse expliquant la déshydratation de l'acide sulfurique par l'anhydride acétique en tenant compte des différences qui existent entre les solutions d'acide acétique dans l'oléum et d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Le processus que nous avons proposé comporte la formation du sulfate acide d'acétyle par attaque de l'ion sulfate acide sur l'ion anhydridium acétique et le réarrangement de ce sulfate acide d'acétyle en acide sulfoacétique avec rupture irréversible de la liaison soufre-oxygène. Nous avons également montré que la bande d'absorption qui existe à 255 m μ dans le spectre U.V. des solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique pouvait être attribuée à la présence du sulfate acide d'acétyle dans ces solutions.

Nous voulons maintenant étudier la réactivité de l'anhydride acétique sur l'anisol en utilisant l'acide sulfurique anhydre comme catalyseur. Nous devons noter que les solutions qui sont utilisées pour l'acétylation de l'anisol comportent un excès d'anhydride acétique par rapport à l'acide sulfu-

rique utilisé. Il sera donc nécessaire de tenir compte de ce fait très important.

En premier lieu nous allons nous préoccuper de déterminer la nature de l'espèce responsable de l'acétylation. Nous avons vu que le mécanisme de formation du sulfate acide d'acétyle implique le passage par l'ion anhydridium acétique. L'espèce responsable de l'acétylation peut alors être soit l'ion anhydridium acétique, soit le sulfate acide d'acétyle, ou une espèce qui en dérive.

Nous allons tout d'abord examiner la réactivité de ces solutions sur l'anisol et en fonction des résultats obtenus essayer de déterminer quelle est l'espèce qui peut être considérée comme responsable de la réaction.

B - ETUDE DE LA REACTIVITE.

Nous avons étudié la réactivité de l'anhydride acétique sur l'anisol en utilisant l'acide sulfurique anhydre comme catalyseur. Pour déterminer cette réactivité, d'une part nous avons mesuré le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, et d'autre part nous avons effectué des mesures de vitesse moyenne en fonction de la concentration en acide sulfurique.

I - Mesure de l'avancement de la réaction.

Pour effectuer ces mesures nous nous sommes placés dans des conditions identiques à celles que nous avons utilisées dans l'étude de la réactivité des halogénures d'acétyle. Le rendement en p-méthoxyacétophénone permet de mesurer le degré d'avancement de la réaction.

Le tableau G indique les résultats que nous avons obtenus .

TABLEAU G

N° Expéri.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mol-gr.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ mol-gr.	SO_4H_2 mol-gr.	Temps de réaction	Cétone obtenue gramme
1	0,33	0,25	0,15	3 mn.	15
2	0,33	0,25	0,15	5 mn.	15
3	0,33	0,25	0,15	10 mn.	12
4	0,33	0,25	0,15	15 mn.	11,5
5	0,33	0,25	0,15	30 mn.	11,4
6	0,33	0,25	0,15	60 mn.	11
7	0,33	0,25	0,15	120 mn.	10,5
8	0,33	0,25	0,15	180 mn.	10,5

Comme nous le voyons la réaction est terminée en 3 minutes, un temps de réaction supérieur provoquant une diminution du rendement certainement à cause de la polymérisation de la cétone formée. La quantité de goudrons non distillables est en effet de plus en plus importante au fur et à mesure que croît le temps de réaction. Ceci nous montre que la réactivité de l'anhydride acétique est plus élevée que celle des halogénures.

II - Mesures de vitesse moyenne.

Nous avons ensuite considéré le rendement de la réaction en fonction de la concentration en acide sulfurique. Nous considérons ces mesures comme des mesures de vitesse moyenne, le temps de réaction étant dans tous les cas de 30 minutes.

Le tableau H consigne les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU H

N° Exp.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mol-gr.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ mol-gr.	SO_4H_2 mol-gr.	Cétone gramme	Sel de sodium récupéré gramme
1	0,33	0,25	0,02	9	-
2	0,33	0,25	0,05	14,4	2,5
3	0,33	0,25	0,10	11,9	-
4	0,33	0,25	0,15	9	7,5
5	0,33	0,25	0,20	5,75	-
6	0,33	0,25	0,25	3,5	9

Nous avons tracé une courbe de la quantité de cétone obtenue en fonction du nombre de moles d'acide sulfurique utilisées. Cette courbe est reproduite dans la figure (XIV). La diminution du rendement lorsque le nombre de moles d'acide sulfurique est supérieur à 0,05 mole peut s'expliquer par la réaction concurrente de sulfonation. Pour chacune des opérations nous avons isolé et identifié le sel de sodium de l'acide p-méthoxybenzènesulfonique.

Bien qu'il ne soit pas possible d'évaluer de manière précise la quantité d'acide sulfonique formé nous notons une forte augmentation du poids de sel de sodium récupéré quand on passe de la réaction effectuée en utilisant 0,05 mole d'acide sulfurique à celle qui se fait avec 0,15 mole. Nous notons aussi que la réaction de sulfonation est beaucoup plus importante que dans le cas de l'acétylation par les halogénures d'acétyle et l'acide sulfurique. Nous pouvons remarquer en effet qu'elle commence pour des concentrations en acide sulfurique inférieures à celles que l'on trouve dans le cas des halogénures. Ceci explique que nous ne retrouvons pas la proportionnalité entre la concentration en acide sulfurique et la quantité de cétone formée existant dans le cas des halogénures.

III - Etude de l'ordre d'introduction des réactifs.

Nous avons vu que la première étape de l'action de l'acide sulfurique sur l'anhydride acétique était la fixation rapide d'un proton sur l'atome d'oxygène du groupement carbonylé, donnant naissance rapidement à l'ion anhydridium acétique. Cet ion subissait ensuite l'attaque de l'ion sulfate acide. Nous avons donc pensé qu'il était important d'examiner quel est le rôle que joue l'ordre d'introduction des réactifs dans la réaction d'acétylation.

Les mesures de vitesse moyenne précédentes ont été effectuées en ajoutant l'acide sulfurique aux autres réactifs. Nous avons donc repris certaines de ces opérations en ajoutant l'anisol à une solution préalablement préparée d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, toutes les autres conditions expérimentales étant analogues à celles utilisées dans les mesures précédentes.

Le Tableau J renferme les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU J

N° Expériences	SO ₄ H ₂ mol-gr.	Cétone obtenue gr.	
		SO ₄ H ₂ seul	SO ₄ H ₂ -Ac ₂ O
1	0,05	14,5	14,6
2	0,10	12	12,1
3	0,15	9	9,5

Comme le montre le Tableau l'ordre d'introduction des réactifs n'a pas d'influence sur la vitesse moyenne de l'acétylation.

C - ESPECE RESPONSABLE DE L'ACETYLATION.

En fonction des résultats que nous venons d'obtenir nous allons examiner quelle sera la nature de l'espèce respon-

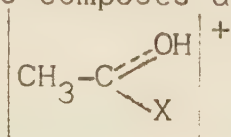
sable de la réaction. Cette espèce peut être l'ion anhydridium acétique. BURTON et PRAILL (3) ont en effet supposé que cet ion pouvait intervenir dans l'acétylation du noyau aromatique catalysée par l'acide perchlorique. Ils ont proposé le mécanisme de formation suivant :



et ils ont supposé que l'acétylation pouvait se faire soit par l'ion acylium CH_3CO^+ , soit par l'ion anhydridium acétique. Cette hypothèse doit donc être envisagée. Cependant dans l'éventualité d'une acétylation qui se ferait par l'ion anhydridium acétique un certain nombre de résultats expérimentaux ne pourraient être expliqués.

Si nous examinons en premier lieu la réactivité, nous voyons que la réaction avec l'anhydride acétique catalysée par l'acide sulfurique est plus rapide que les réactions qui ont été effectuées avec les halogénures d'acétyle. Cela nous montre que l'espèce responsable de l'acétylation est plus réactive que les halogénures d'acétyloxonium. La comparaison avec ces derniers peut être faite de manière directe si l'on considère l'ion anhydridium acétique comme espèce réagissante, d'autant plus que l'ordre de réactivité sur les différents noyaux aromatiques est le même dans les deux cas, comme le montrent les Tableaux J et N.

Cet ion peut être considéré en effet comme l'acétate d'acétyloxonium. Or nous avons vu que la réactivité est fonction de la déficience électronique existant sur l'atome de carbone, cette déficience dépend de l'électronégativité du substituant X dans des composés du type :



Dans le cas de l'ion anhydridium acétique l'atome de carbone

du groupement carbonyle sur lequel est fixé le proton devrait avoir une déficience électronique supérieure à celle de l'atome de carbone correspondant de l'ion acidium acétique puisque le groupement OH est moins électronégatif que le groupement $\text{CH}_3\text{-CO-O}$. Il est cependant moins déficient électroniquement que le chlorure ou le bromure d'acétyloxonium (99), c'est-à-dire qu'il devrait être moins réactif qu'eux, or c'est le résultat inverse que l'on observe expérimentalement. Il y a donc là une contradiction entre le résultat de la réactivité et la déficience électronique de l'ion anhydridium acétique, ce qui semble montrer que ce n'est pas cet ion qui est le responsable de la réaction d'acétylation.

En outre, si l'on considère que l'ion anhydridium acétique est le responsable de la réaction d'acétylation, il est impossible d'expliquer l'importance de la réaction de sulfonation que l'on observe. En effet si l'acétylation était provoquée par l'ion anhydridium acétique la réaction de sulfonation ne devrait pas être plus importante que celle que nous observons dans le cas de l'acétylation par les halogénures d'acétyloxonium. La réaction ne pourrait en effet provenir que de l'acide sulfurique moléculaire. Or l'expérience montre que cette réaction concurrente de sulfonation est beaucoup plus importante. Ce qui amène à penser que cette réaction fait intervenir un agent de sulfonation plus actif que l'acide sulfurique moléculaire, l'acide pyrosulfurique par exemple. Ce fait est par conséquent en contradiction avec un mécanisme qui suppose que l'ion anhydridium acétique est l'espèce responsable de la réaction.

Un troisième fait permet de réfuter de manière absolue un mécanisme faisant intervenir l'ion anhydridium acétique : c'est l'indépendance de la réactivité avec l'ordre d'introduction des réactifs. Nous avons vu qu'en ajoutant l'anisol à la solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, on obtenait le même rendement en cétone qu'en ajoutant

l'acide sulfurique aux autres réactifs. Nous savons en effet que les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique ne contiennent pas d'ion anhydridium acétique, celui-ci ayant réagi rapidement avec l'ion sulfate acide pour donner le sulfate acide d'acétyle. Or lorsqu'on ajoute de l'anisol à de telles solutions nous obtenons le même rendement en cétone que celui qui est obtenu lorsque l'acide sulfurique est ajouté aux autres constituants. Ceci montre que l'ion-anhydridium acétique ne peut être l'espèce directement responsable de l'acétylation.

D - MECANISME DE L'ACETYLATION PAR L'ANHYDRIDE ACETIQUE.

I - Généralités.

Nous venons d'éliminer la possibilité d'acétylation par l'intermédiaire de l'ion anhydridium acétique. Cela laisserait supposer que le sulfate acide d'acétyle est l'espèce responsable de l'acétylation. Il est en effet probable que le mécanisme passe par l'intermédiaire de cette espèce, mais cela n'implique pas qu'elle soit l'espèce responsable de la réaction. Nous allons donc examiner les différentes possibilités qui peuvent se présenter. La figure (XV) résume les différents mécanismes possibles pour l'acétylation.

Les deux premières étapes aboutissent à la formation de sulfate acide d'acétyle. Nous avons déjà donné un certain nombre de preuves pour l'existence de ces deux équilibres dans les solutions. Ce fait nous a en outre été confirmé par le fait qu'il est impossible d'acétyler l'anisol par l'anhydride acétique en utilisant le sulfate acide de potassium comme catalyseur. Ceci montre bien que l'ion sulfate acide n'est pas apte à donner du sulfate acide d'acétyle à partir de l'anhydride acétique, mais seulement à partir de l'ion anhydridium acétique. Ce fait confirme l'existence de la première étape comportant la fixation d'un proton sur un groupement carbonylé de l'anhydride acétique. Cette étape provoque

Fig. XIV

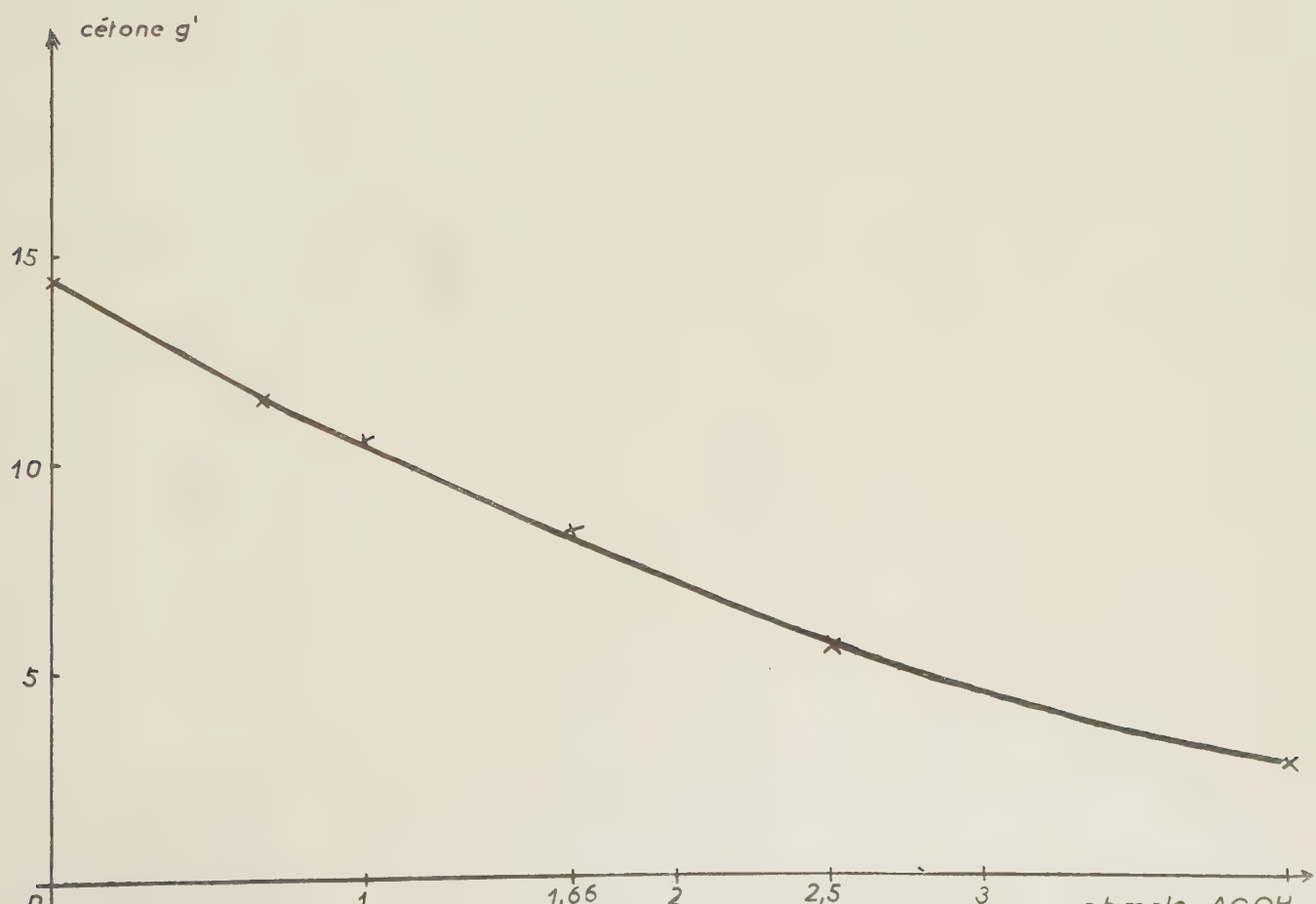
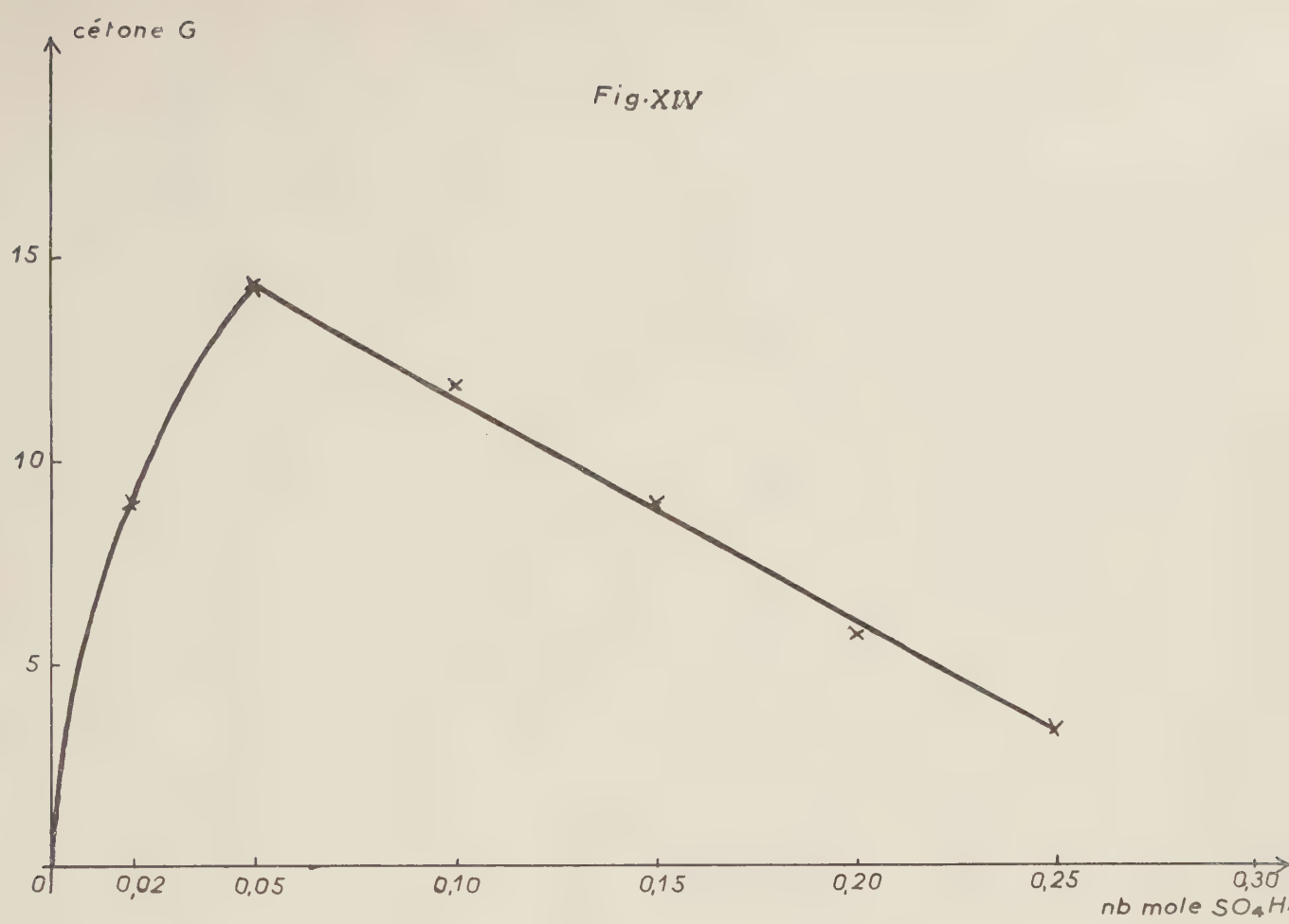
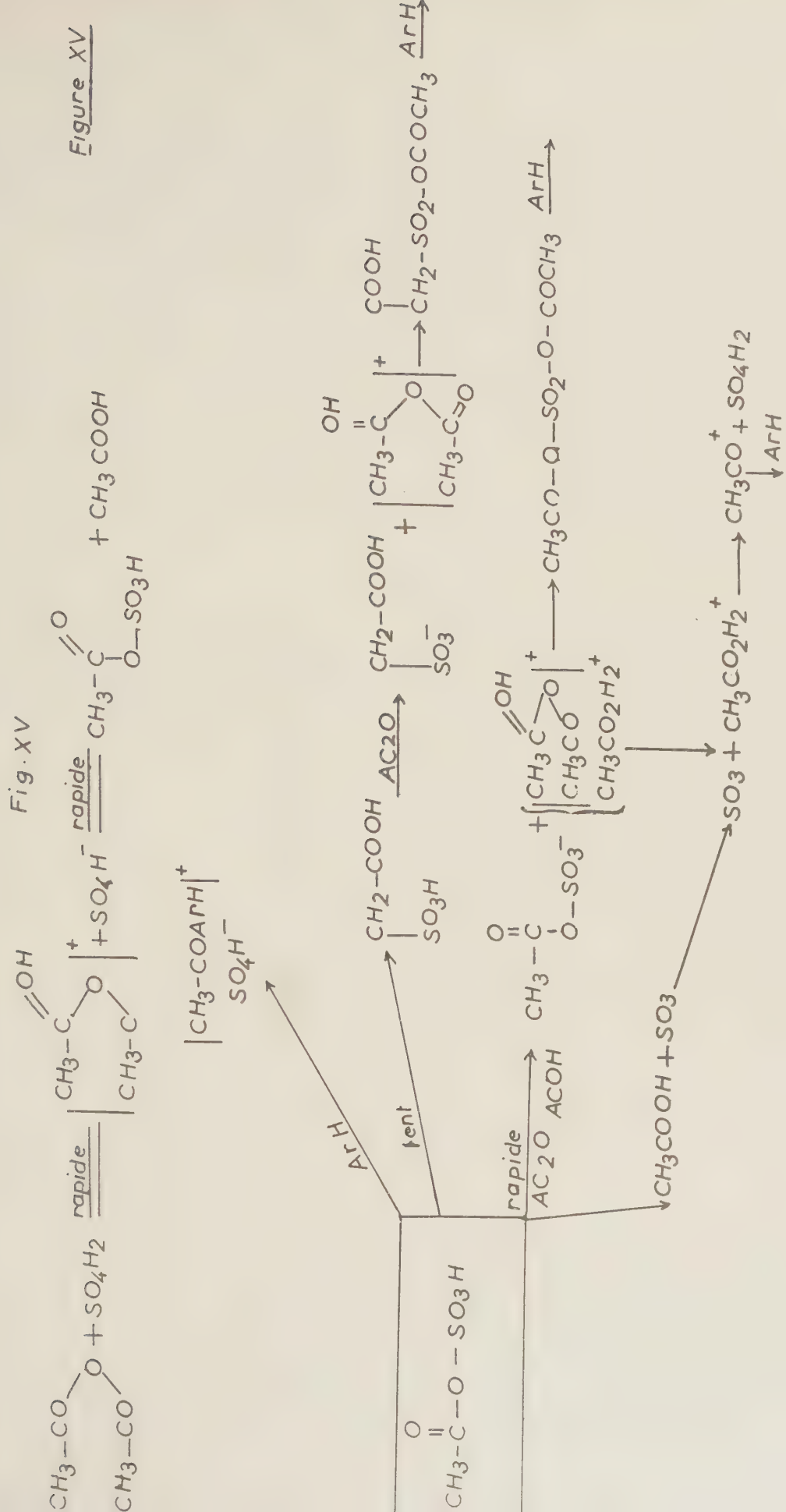


Fig. XV



une déficience électronique sur l'atome de carbone et c'est ce défaut d'électrons qui permet l'attaque de l'ion sulfate acide. L'action déterminante de ce proton sur le déroulement de la réaction peut être également démontrée en considérant l'acétylation de l'anisol effectuée en présence d'acide acétique. Nous avons effectué une série d'opérations au cours desquelles l'acétylation de l'anisol a été faite par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique en présence de quantités croissantes d'acide acétique.

Le Tableau K représente les résultats que nous avons obtenus.

TABLEAU K

N° Exp.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mol-gr.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ mol-gr.	SO_4H_2 mol-gr.	CH_3COOH mol-gr.	Cétone gramme mol-gr.	
1	0,33	0,25	0,05	0	14,4	0,1
2	0,33	0,25	0,05	0,66	11,5	0,08
3	0,33	0,25	0,05	1	10,5	0,07
4	0,33	0,25	0,05	1,66	8,4	0,06
5	0,33	0,25	0,05	2,5	5,6	0,04
6	0,33	0,25	0,05	4	2,8	0,02

Nous avons également porté sur un graphique la quantité de cétone obtenue en fonction du nombre de moles d'acide acétique introduites. Ce graphique se situe sur la figure (XIV). Comme nous le voyons l'acide acétique ralentit considérablement la réaction. Le rendement diminue régulièrement au fur et à mesure que l'on augmente la proportion de ce composé dans la réaction.

Ce phénomène s'explique facilement si l'on considère le partage des protons provenant de l'acide sulfurique entre les deux bases: acide acétique et anhydride acétique. Plus la quantité d'acide acétique est importante et moins de protons seront disponibles pour entreprendre le processus de l'acétylation en se fixant sur l'anhydride acétique, car les

protons fixés par l'acide acétique sont perdus puisqu'ils donnent naissance à des ions acidium acétique incapables d'acétyler l'anisol comme nous l'avons montré dans le chapitre IV.

Ce travail confirme bien que la première étape du processus est la fixation du proton sur l'anhydride acétique.

II - Réversibilité de la première étape.

Avant d'aborder la discussion des différents mécanismes possibles, nous avons essayé de voir dans quelle mesure les deux premières étapes correspondent à des équations équilibrées. Pour cela nous avons déplacé l'équilibre en introduisant des ions sulfate acide et nous avons déterminé quelle en était l'influence sur le rendement de la réaction.

Si la première étape est équilibrée l'augmentation en ions sulfate acide doit aboutir à une diminution de la concentration en ions anhydridium acétique. La diminution de la concentration en ions anhydridium acétique doit avoir comme conséquence la diminution de la concentration instantanée en sulfate acide d'acétyle, c'est à dire la diminution de la vitesse moyenne de formation de la cétone puisque l'acétylation, si elle ne se fait pas par le sulfate acide d'acétyle, passe obligatoirement par son intermédiaire.

Dans ce but nous avons repris l'expérience d'acétylation de l'anisol qui donnait le meilleur rendement en cétone et ajouté aux réactifs en présence un mélange d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium.

L'acide sulfurique et le sulfate alcalin sont pris dans des proportions équimoléculaires : ils donnent ainsi exclusivement naissance à des ions sulfate acide d'après l'équilibre qui a été établi par GILLESPIE .



Le Tableau L renferme les résultats obtenus.

TABLEAU L

N° Exp.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mol-gr.	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ mol-gr.	SO_4H_2 mol-gr.	SO_4H^- ion-gr.	cétone	
					gramme	mol-gr.
1	0,33	0,25	0,05	0	14,4	0,1
2	0,33	0,25	0,05	0,02	12	0,08
3	0,33	0,25	0,05	0,10	7,5	0,05
4	0,33	0,25	0,05	0,20	1	0,006

Ce travail nous montre que le rendement en cétone est très sensible à la concentration en ion sulfate acide, ce qui confirme la réversibilité de la fixation du proton sur l'anhydride acétique.

III - Etude des mécanismes possibles.

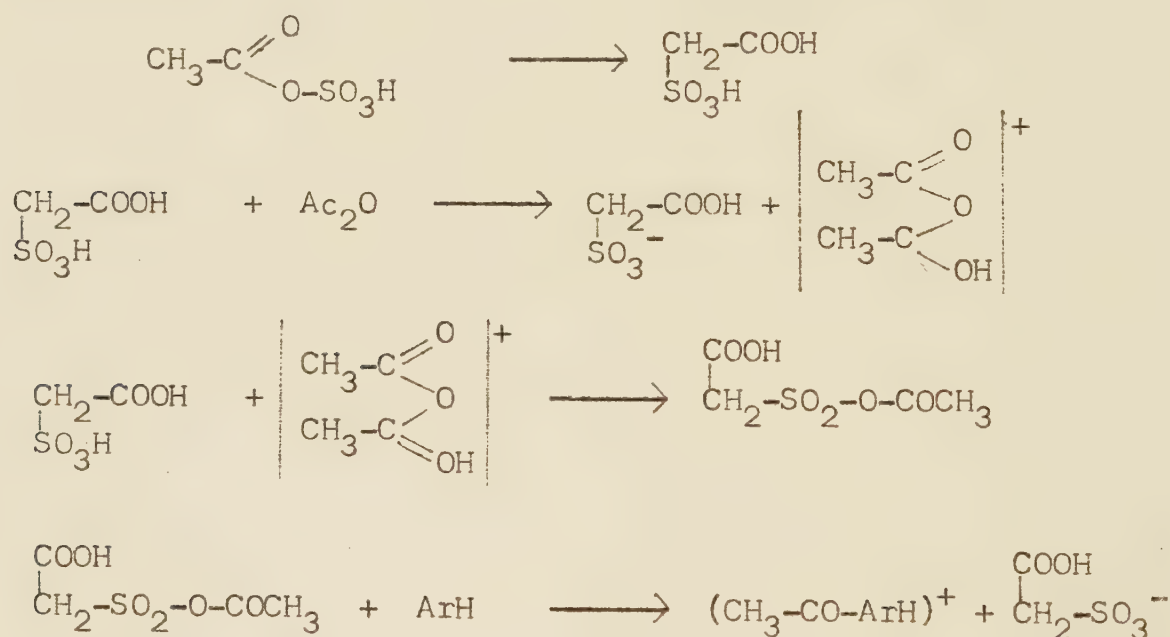
En plus des preuves apportées au Chapitre III visant à montrer que l'action de l'acide sulfurique sur l'anhydride acétique aboutissait à la formation de sulfate acide d'acétyle nous venons d'apporter un certain nombre de preuves d'ordre purement chimique. En définitive il semble établi que l'anhydride acétique fixe un proton sur l'atome d'oxygène du groupement carbonylé et subit ensuite l'attaque de l'ion sulfate acide pour donner naissance au sulfate acide d'acétyle, ces deux étapes successives étant rapides. Cependant ces faits ne prouvent pas que l'acétylation se fasse directement à l'aide du sulfate acide d'acétyle, ils montrent simplement que ce composé joue un rôle dans la réaction étudiée. Nous allons donc considérer les différents mécanismes d'acétylation, qui peuvent se produire à partir du sulfate acide d'acétyle et nous examinerons quel est celui qui semble le plus probable pour la réaction étudiée.

1) Mécanisme supposant la transposition en acide sulfoacétique.

Nous pensons que l'on peut envisager que le sulfate acide d'acétyle se transpose en acide sulfoacétique, cette

transposition se fait avec libération de SO_3 , ce qui permet d'expliquer l'importance de la réaction de sulfonation. L'acide sulfoacétique formé est un acide dont la force est comparable à celle de l'acide sulfurique (91). On peut donc s'attendre à ce qu'il produise une réaction comparable à celle de l'acide sulfurique, c'est à dire qu'il libère un proton réagissant sur l'anhydride acétique pour donner l'ion anhydridium acétique et que cet ion ainsi formé subisse l'attaque de l'ion sulfonate pour donner naissance à l'acide acétyl sulfonyl acétique.

Le mécanisme peut être écrit de la manière suivante :



L'espèce responsable de l'acétylation est dans ce cas l'acide acétyl sulfonyl acétique. Ce mécanisme semble toutefois peu probable. En effet MURRAY et KENYON (90) ont montré que la transposition du sulfate acide d'acétyle en acide sulfoacétique est une étape lente. Ils ont en effet montré que la transposition n'était totale à 40° C qu'au bout de 32 heures. Par contre la réaction de l'anhydride acétique sur l'anisol est rapide puisque la réaction est terminée en 3 minutes.

En outre ce mécanisme ne tient pas compte de la force acide du sulfate acide d'acétyle. RUSSEL et CAMERON (91) ont montré qu'il était un acide plus fort que l'acide sulfurique. Il est donc improbable qu'il ne réagisse pas directement sur l'anhydride. Ainsi le mécanisme qui suppose que le sulfate acide d'acétyle se transpose avant de réagir ne paraît pas être le processus suivi par la réaction.

2) Mécanisme par réaction du sulfate acide d'acétyle.

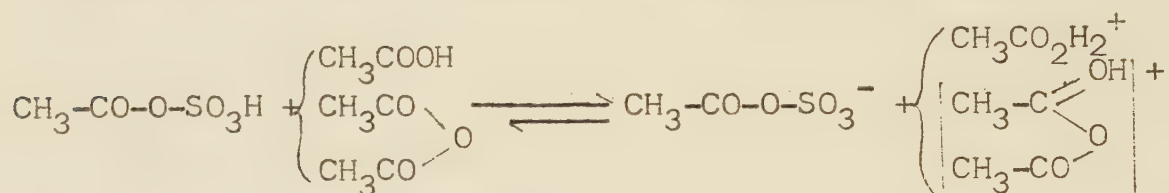
On peut également envisager que le sulfate acide d'acétyle soit lui-même l'espèce responsable de l'acétylation et que la réaction s'effectue par action directe de ce composé sur le noyau aromatique.

L'action du sulfate acide d'acétyle sur le noyau aromatique constitue obligatoirement l'étape lente du processus. En effet cette étape lente ne peut être la formation du sulfate acide d'acétyle. RUSSEL et CAMERON (91) ont montré, par des mesures de l'acidité de solutions d'acide sulfurique dans l'acide acétique en fonction de la quantité d'anhydride acétique introduite, que l'équilibre provoquant l'acidité anormalement élevée était instantané. Le temps nécessaire pour réaliser les mesures correspond uniquement au temps de réponse de l'appareil. Il en résulte que l'étape lente du processus doit se produire au cours de la réaction du sulfate acide d'acétyle sur le noyau aromatique.

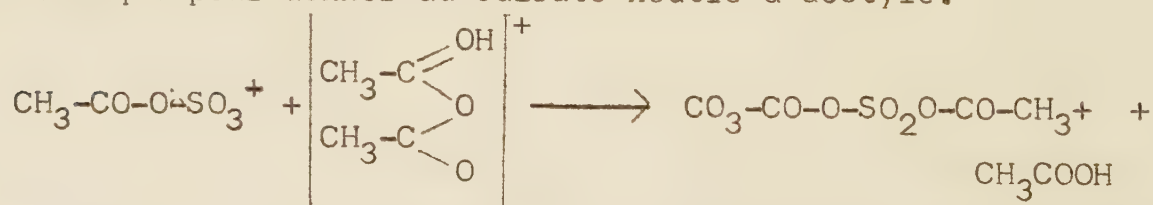
Dans ces conditions un tel mécanisme ne semble pas très probable, car si l'étape lente se produit au cours de l'action du sulfate acide d'acétyle sur le noyau aromatique, elle va se trouver en compétition avec une réaction très rapide qui est un équilibre acido-basique, entre le sulfate acide d'acétyle, et l'acide acétique ou l'anhydride acétique qui sont présents dans la solution.

3) Mécanisme passant par le sulfate neutre d'acétyle.

Ce mécanisme est porté sur la figure (XV). Au cours de la première étape il implique l'action du sulfate acide d'acétyle sur l'acide acétique et l'anhydride acétique :



Cette étape résulte du fait que le sulfate acide d'acétyle est un acide plus fort que l'acide sulfurique. Ce fait qui a été mis en évidence par RUSSELL et CAMERON (91) est facilement explicable car, quand on passe de l'acide sulfurique au sulfate acide d'acétyle on remplace un groupement OH par un groupement $\text{CH}_3\text{CO-O}$ qui est nettement plus électronégatif. La tendance du sulfate d'acétyle à donner des protons étant donc plus élevée que celle de l'acide sulfurique, on doit s'attendre à ce qu'il réagisse sur l'acide acétique et sur l'anhydride qui se trouvent en excès dans la solution. La première étape de cette action sera évidemment la fixation d'un proton. On peut cependant envisager que la deuxième étape soit la réaction de l'ion sulfonate formé sur l'ion anhydridium acétique pour donner du sulfate neutre d'acétyle.



On ne fait qu'invoquer ici un processus identique à celui qui a été formulé pour la formation du sulfate acide d'acétyle. Ce processus est appuyé d'une part par la force acide très élevée du sulfate acide d'acétyle, et d'autre part par le fait que les solutions utilisées dans la réaction contiennent un gros excès d'anhydride acétique.

Dans ces conditions ce serait le sulfate neutre d'acétyle qui serait l'espèce responsable de la réaction d'acétylation. Ce fait est en accord avec les travaux de DOUMAMI (100) Cet auteur prépare un catalyseur d'acylation en portant à 150°C un mélange de 2 moles d'anhydride acétique et d'une mole d'acide sulfurique. Il obtient une huile rouge à partir de laquelle il distille deux moles d'acide acétique et dont la composition correspond à celle du sulfate neutre d'acétyle. Au cours des réactions que nous avons effectuées la température n'est pas aussi élevée mais la concentration en anhydride acétique est plus forte ce qui tend à favoriser la formation de ce composé.

Toutefois pour expliquer la réaction importante de sulfonation nous sommes amenés à penser qu'une partie des molécules de sulfate acide doit se décomposer en libérant de l'anhydride sulfurique. La réaction d'acétylation et la coupure de la liaison oxygène-soufre doivent se produire de manière concurrente. L'anhydride sulfurique ainsi libéré est un agent actif de sulfonation.

Cependant LEISTEN a supposé que l'acétylation par l'anhydride acétique catalysée par l'acide sulfurique pouvait être expliquée sur la base d'une réaction de déshydratation de l'ion acidium acétique par l'anhydride sulfurique.



La formation des ions acylium par ce processus n'est pas à priori absurde puisque la solution contient des ions acidium acétique et de l'anhydride sulfurique.

Pour étudier la validité de cette hypothèse, nous avons essayé d'acétyler l'anisol à l'aide d'un système oléum-acide acétique. Une telle solution contenant des ions acidium acétique et de l'anhydride sulfurique sous forme d'acide pyrosulfurique devrait donc être susceptible d'acétyler l'anisol si l'hypothèse avancée est exacte.

Nous avons donc effectué les opérations consignées dans le tableau M .

TABLEAU M

N° Exp.	AcOH mol-gr.	SO ₄ H ₂ mol-gr.	SO ₃ mol-gr.	C ₆ H ₅ OCH ₃ mol-gr.	Cétone gramme
1	0,66	0,10	0,01	0,25	0
2	0,66	0,10	0,05	0,25	0
3	3	0,20	0,1	0,25	0
4	3	0,20	0,2	0,25	0

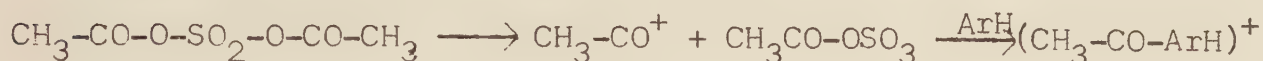
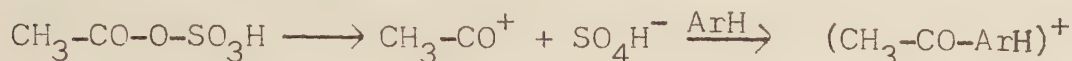
Ce tableau montre bien qu'un système oléum-acide acétique est inapte à acétyler l'anisol, quelles que soient les proportions d'acide acétique ou d'anhydride sulfurique. Ce fait démontre donc qu'un mécanisme qui implique la formation de l'ion acylium par déshydratation de l'ion acidium acétique ne peut être invoqué pour expliquer la réaction d'acétylation.

En définitive l'étude des différentes possibilités nous a montré que l'espèce responsable de l'acétylation était certainement le sulfate neutre d'acétyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-SO}_2\text{-O-CO-CH}_3$. Nous n'avons pas pu rejeter de manière définitive le mécanisme de l'acétylation directe par le sulfate acide, elle apparaît néanmoins comme moins probable. La réaction de sulfonation se produit concurremment par la rupture de la liaison oxygène-soufre de certaines molécules de sulfate acide d'acétyle libérant de l'anhydride sulfurique, agent actif de sulfonation.

4) Ions acétylium.

Rien n'exclut que l'espèce acétylante réagisse sur l'aromatique par l'intermédiaire d'un mécanisme monomoléculaire qui donnerait naissance à un ion acétylium $\text{CH}_3\text{-CO}^+$. En effet que l'espèce acétylante soit le sulfate acide ou le sulfate neutre d'acétyle on peut concevoir que l'action de

ce composé sur le noyau aromatique puisse se faire par l'intermédiaire de l'ion $\text{CH}_3\text{-CO}^+$ qui prendrait naissance par rupture unimoléculaire de la liaison carbone-oxygène .



INGOLD (101) et ses collaborateurs ont montré que la nitration s'effectuait par l'intermédiaire de l'ion nitronium NO_2^+ , et que la vitesse de cette réaction était indépendante de la nature du noyau aromatique pourvu que le milieu soit homogène et que l'on opère avec des composés aromatiques suffisamment réactifs tels que le benzène, le toluène, les xylènes, l'anisole, l'éthylbenzène etc... Cette vitesse n'est fonction que de la vitesse de formation de l'ion NO_2^+ par rupture de la liaison azote -oxygène à partir de l'ion $\text{NO}_2\text{-OH}_2^+$. On peut penser que si la réaction d'acétylation s'opère par l'intermédiaire de l'ion acylium, on devrait observer une réactivité qui ne dépende pas de la nature du noyau aromatique pourvu que celui-ci soit choisi parmi les noyaux réactifs, l'étape au cours de laquelle l'aromatique et l'ion réagissent étant rapide puisque l'ion est certainement très réactif. La réactivité ne devrait dépendre que de la formation de l'ion acétylium. Nous avons donc étudié l'acétylation du benzène, du toluène, du m-xylène, et du mésitylène, par l'anhydride acétique catalysée par l'acide sulfurique.

Le tableau N consigne les résultats obtenus.

Comme nous le voyons la nature du noyau aromatique a une grosse importance sur la réaction d'acétylation ce qui semble montrer que la réaction ne passe pas par l'intermédiaire d'un ion acylium. Cet ion, s'il existe, doit être aussi réactif que l'ion nitronium ce qui exclut la possibilité que l'étape lente soit la réaction de cet ion sur le noyau aromatique. Dans ces conditions puisque l'étape lente est la formation de

cet ion, il en résulte que la réactivité ne devrait pas dépendre de la nature du nucléophile. Ce qui est en contradiction avec nos résultats. Nous pouvons donc conclure que l'espèce acétylante est bien le sulfate neutre, ou le sulfate acide d'acétyle sur lequel réagit directement le noyau aromatique.

TABLEAU N

N° Expéri.	Composé aromatique	SO ₄ H ₂ mol-gr.	Ac ₂ O mol-gr.	Cétone mol-gr.
1	C ₆ H ₅ OCH ₃	0,05	0,33	0,1
2	mésitylène	0,05	0,33	0,05
3	m-xylène	0,05	0,33	0,015
4	C ₆ H ₅ CH ₃	0,05	0,33	0,005
5	C ₆ H ₆	0,05	0,33	0,0008

PARTIE EXPERIMENTALE DES
CHAPITRES IV et V

-:-:-:-

I - Produits utilisés.

1) Acide sulfurique.

Nous utilisons l'acide 100°/o B.D.H. Nous vérifions au préalable à l'aide d'un spectre RAMAN qu'il ne contient pas d'eau. Dans le cas où il est légèrement hydraté, nous le rectifions par addition d'anhydride sulfurique.

2) Acide acétique.

Nous utilisons l'acide acétique R.P. pour cryoscopie. Pour éliminer l'eau qu'il contient nous ajoutons de l'anhydride acétique jusqu'à ce qu'il n'y ait plus décoloration du réactif de Karl-Fischer.

3) Anhydride acétique.

Nous employons l'anhydride acétique R.P.

4) Anisol

L'anisol fourni par la maison Prolabo est redistillé.

5) Chlorure et bromure d'acétyle.

Nous utilisons des produits R.P.

6) Fluorure d'acétyle.

Le fluorure d'acétyle est préparé par la méthode de MASHENTSEV (97).

II - Technique générale de la réaction.

La réaction est effectuée dans un ballon à trois tubulures préalablement séché. Ce ballon est muni d'une agitation et d'un réfrigérant. Pour arrêter la réaction on verse le mélange réactionnel dans l'eau et on extrait à l'éther. La

couche étherée est lavée à l'eau puis à l'aide d'une solution de carbonate de soude à 10%. Enfin on la relave à l'eau. L'éther est chassé et le résidu distillé sous vide. L'anisol qui n'a pas réagi passe à 50°C sous 20 mm quant à la p-méthoxyacétophénone, elle distille à 115°C sous 1,5 mm de pression.

Pour caractériser la p-méthoxyacétophénone nous nous sommes servis des points de repère suivants :

Point d'ébullition : 115° C sous 1 mm

Point de fusion : 39° C

Nous avons isolé sa dinitrophénylhydrazone qui fond à 230-231°C et sa semicarbazone qui fond à 197-198°C.

III - Etudes des réactivités des halogénures d'acétyl sur l'anisol .

1) Etude de la vitesse des réactions .

Pour mesurer la vitesse d'acétylation de l'anisol pour les différents halogénures d'acétyl, nous avons utilisé la technique suivante. La réaction est effectuée dans les conditions décrites dans le paragraphe précédent. Le rendement en cétone sert à mesurer le degré d'avancement de la réaction. Toutes nos opérations ont été effectuées en utilisant 0,25 mole d'anisol (27 grammes), 0,33 mole d'halogénure d'acétyl et 0,15 mole d'acide sulfurique (15 grammes). La réaction est arrêtée au bout d'un temps déterminé, par addition d'eau.

Nous nous sommes surtout attachés à opérer dans des conditions comparables d'une opération à l'autre. L'acide sulfurique est ajouté aux deux autres constituants préalablement mélangés. Pour opérer l'addition de cet acide nous avons repéré sur une pipette le volume correspondant à 15 grammes d'acide sulfurique et nous utilisons un débit de la pipette tel que l'addition de l'acide s'effectue dans tous les cas en 30 secondes. La température de l'expérience est la température ambiante. Afin de nous placer dans les meilleures conditions de reproductibilité nous utilisons toujours la même

vaisselle pour nos expériences. Au cours de l'extraction à l'éther de la phase aqueuse nous avons utilisé toujours la même quantité d'éther répartie dans deux ampoules à décantation. De manière à éviter toute erreur, chacune de nos expériences est reprise deux fois. Dans les cas litigieux nous recommençons une troisième fois.

2) Etude de la vitesse moyenne.

L'étude de la vitesse moyenne d'acétylation a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales et en prenant les mêmes précautions quant à la reproductibilité des mesures. On utilise 0,25 mole d'anisol, 0,33 mole d'halogénure d'acétyle, et des quantités croissantes d'acide sulfurique. Chacune des expériences a été reprise deux fois.

IV - Réaction de sulfonation.

Pour isoler le produit de sulfonation qui se forme au cours de la réaction nous utilisons la méthode classique qui consiste à précipiter l'acide sulfonique sous forme de son sel de sodium.

La suite des opérations est la suivante . Nous effectuons la réaction de l'halogénure d'acétyle sur l'anisol en présence de l'acide sulfurique. La réaction est arrêtée par addition de 350 à 400 cm³ d'eau froide. On lave deux fois à l'éther afin d'enlever les produits cétoniques. La phase aqueuse est traitée avec la quantité de carbonate de sodium solide nécessaire pour neutraliser tout l'acide. On ajoute ensuite du chlorure de sodium solide et l'on met la solution à bouillir. On rajuste la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre la totalité du chlorure de sodium. La solution est ensuite mise à refroidir dans un bain de glace. Le paraméthoxybenzènesulfonate de sodium cristallise. Cependant les eaux de la réaction contiennent beaucoup d'impuretés, il est nécessaire d'essorer le produit de sulfonation, de le redissoudre dans l'eau en filtrant les impuretés et de le faire recristalliser.

La caractérisation du produit de sulfonation a été faite de la manière suivante : le sel de sodium après avoir été recristallisé est traité avec le pentachlorure de phosphore dans les proportions de 1 mole de sel de sodium pour 1,5 mole de pentachlorure . Le mélange est chauffé à 130° dans une calotte chauffante. Au bout de 30 minutes on ajoute de l'eau glacée par petites fractions de manière à décomposer la réaction. La solution est lavée à l'éther. Après avoir chassé l'éther on recueille le chlorure de l'acide sulfonique que l'on place sous vide pendant quelques instants. Le chlorure d'acide est ensuite traité par l'ammoniaque concentré ; l'amide de l'acide sulfonique précipite. On la recueille sur un buchner et on la recristallise dans l'alcool. Son point de fusion est de 110-111° C.

L'anisol est traité par de l'acide sulfurique fumant pendant 1 heure. Le sel de sodium de l'acide sulfonique est isolé de la manière précédemment décrite, on passe de ce sel de sodium à l'amide par la méthode utilisée au paragraphe précédent. Le point de fusion de cette amide est 112°C. Le point de fusion mélangé des deux amides est de 110° C.

Il ne nous a pas été possible de faire un bilan quantitatif de cette réaction de sulfonation, car dans la méthode utilisée pour la précipitation du sel de sodium, on précipite en même temps de l'acétate de sodium provenant de la neutralisation de l'acide acétique formé par dilution de la solution avec l'eau.

V - Etude de la réactivité de l'anhydride acétique.

1) Etude de la réactivité.

Les mesures de réactivité ont toutes été effectuées dans les mêmes conditions que celles qui ont été faites dans le cas des halogénures d'acétyle. Nous nous sommes attachés à opérer de manière comparable. La technique générale de la réaction est toujours la même. Nos opérations ont été effec-

tuées en ajoutant 0,15 mole d'acide sulfurique à une solution de 0,25 mole d'anisol dans 0,33 mole d'anhydride acétique. L'addition d'eau glacée sert à arrêter la réaction.

L'acide sulfurique est ajouté aux autres constituants de la manière qui a été décrite à propos des réactivités des halogénures d'acétyle. La vaisselle utilisée est toujours la même, ainsi que les quantités d'éther utilisées pour l'extraction.

2) Mesures de la vitesse moyenne.

Nous avons utilisé les mêmes conditions expérimentales que dans l'étude de la réactivité. Les réactions ont toutes été effectuées par addition de la quantité d'acide sulfurique considérée sur le mélange de 0,25 mole d'anisol et 0,33 mole d'anhydride acétique. Toutes nos expériences ont été faites deux fois. Pour chacune des opérations nous avons isolé, identifié et pesé le sel de sodium du produit de sulfonation.

3) Etude de l'influence de l'ordre d'introduction.

Pour mener à bien ces opérations on effectue la solution d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique directement dans le ballon où s'effectuera la réaction. Les deux composés ayant été refroidis au préalable, on opère le mélange par petites fractions. Quand la solution est bien homogène on ajoute l'anisol. La séparation de la cétone se fait par la méthode usuelle.

4) Réactions avec le sulfate acide de potassium

Nous avons fait deux opérations sur 0,25 mole d'anisol et 0,33 mole d'anhydride acétique. Au cours de la première nous avons utilisé 0,10 mole, et dans la seconde 0,30 mole de sulfate acide de potassium. L'anisol est récupéré presque totalement.

5) Etude de l'influence de l'acide acétique.

Nous avons opéré en ajoutant 0,05 mole d'acide sulfurique à la solution contenant 0,25 mole d'anisol, 0,33 mole

d'anhydride acétique et la quantité d'acide acétique considérée. Toutes les opérations ont été refaites deux fois. La technique de séparation de la p-méthoxyacétophénone est toujours la même.

6) Etude de l'influence des ions sulfate acide.

Pour étudier l'influence de la concentration en ion sulfate acide nous avons ajouté au mélange réactionnel une solution équimoléculaire de sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique. Les opérations sont effectuées avec 0,25 mole d'anisol, 0,33 mole d'anhydride acétique et 0,05 mole d'acide sulfurique auxquels on ajoute la solution équimoléculaire de sulfate d'ammonium et d'acide sulfurique. En pratique on dissout auparavant tout le sulfate alcalin dans la totalité de l'acide utilisé dans la réaction et on ajoute cette solution au mélange d'anhydride et d'anisol. La technique générale de séparation de la cétone est toujours la même.

7) Acétylation par le système oléum-acide acétique.

Nous utilisons un oléum préparé par distillation d'anhydride sulfurique sur de l'acide sulfurique à 100°/°. Au cours de ces opérations nous ne recueillons que de l'anisol et de l'acide sulfonique.

VI - Acétylation des différents aromatiques .

Les opérations d'acétylation du benzène, toluène, m-xylène et mésitylène ont été effectuées sur 0,2 mole en utilisant 0,33 mole d'anhydride acétique et 0,05 mole d'acide sulfurique. La technique expérimentale est toujours la même.

Les différentes cétones ont été caractérisées de la manière suivante :

Acétophénone : P. nt d'ébullition : 80° sous 10 mm.

2-4 dinitrophénylhydrazone F. 236°

Para méthylacétophénone :

Point d'ébullition : 85° sous 5 mm

Semicarbazone F. 204° C

Diméthyl 2-4 acétophénone :

Point d'ébullition : 92° sous 5 mm

Semicarbazone F. 185°

Triméthyl 2-4-6 acétophénone :

Point d'ébullition : 90°C sous 3 mm

Dans le cas des expériences avec le chlorure d'acétyle on utilise 4 moles de ce composé comme solvant, 0,35 mole d'aromatique et 0,15 mole d'acide sulfurique comme réactifs.

L'excès de solvant est évaporé sous vide. La technique expérimentale utilisée est toujours la même.

C O N C L U S I O N

-:-:-:-

Au cours de ce travail nous avons été amenés à étudier à l'aide des spectres de vibration la dissociation de l'acide acétique et de certains de ses dérivés en solution dans l'acide sulfurique. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'ion acidium acétique et de donner une attribution à toutes les raies de son spectre de vibration. Nous avons pu également montrer que l'anhydride acétique réagissait sur l'acide sulfurique en se déshydratant.

Les spectres RAMAN nous ont également permis de montrer que le chlorure d'acétyle dissous dans l'acide sulfurique donnait naissance au chlorure d'acétyloxonium. La comparaison des spectres I.R. nous a permis de voir que le bromure et le fluorure d'acétyle se comportaient de la même manière en solution dans l'acide sulfurique.

Dans le chapitre III nous avons proposé une explication au mode de dissociation de l'anhydride acétique dans l'acide sulfurique. Cette explication rend compte de nos travaux et de ceux qui ont été effectués sur les solutions d'acide sulfurique dans l'anhydride acétique, sur les solutions d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.

La deuxième partie de notre travail a été consacrée à l'étude des réactivités et aux conclusions que l'on pouvait en tirer sur le mécanisme de la réaction. C'est ainsi que nous avons pu montrer que l'acétylation par les halogénures d'acétyle, catalysée par l'acide sulfurique se faisait par l'intermédiaire des halogénures d'acétyloxonium. Nous avons

montré que la coupure de la liaison carbone-halogène n'était pas l'étape lente de la réaction et que celle-ci se faisait certainement par un mécanisme bimoléculaire.

Nous avons également étudié la réactivité de l'anhydride acétique. Cette réaction est beaucoup plus complexe. Nous avons néanmoins pu mettre en évidence que l'ion anhydridium acétique n'était pas responsable de l'acétylation.

Nous avons montré que le mécanisme se faisait par l'intermédiaire du sulfate acide d'acétyle et que l'espèce responsable de l'acétylation était certainement le sulfate neutre d'acétyle.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-:-

- (1) CALLOWAY, Chemical Reviews, 17 1935, B27.
BADDELEY, Quaterly Reviews (1954) VIII, 355
GORE, Chemical Reviews , (1955) 55, n°2
- (2) NEWMAN M.S. et KOSAK.A.I., J. Organic Chem. (1949) 14
375
- (3) BURTON et PRAILL; J. Chem. Soc. (1950) 1203 et 2034
- (4) BURTON et PRAILL, J. Chem. Soc. (1953) 837
- (5) HOWARD HARTOUGH et KOSAK. J. Am. Chem. Soc. (1947) 3093
- (6) ALVIN, KOSAK, HOWARD HARTOUGH. J. Am. Chem. Soc. (1947)
3144
- (7) FUSER, L.H. et HERSHBERG. J. Am. Chem. Soc. (1940) 49
- (8) THOMAS, "Anhydrous aluminium chloride".
- (9) CIVEN P.H. et HAMMICK D.L. J. Chem. Soc. (1947) 1237
- (10) HORSHAK et LEBEDEV Zhur. Ibshechei. Chim. (1948) 18 320
- (11) MEERWEIN H. J. Prakt. Chem. (1934) 141 156
- (12) MEERWEIN H. Ber. (1933) 66 411
- (13) PRICE, MEISTER. J. Am. Chem. Soc. (1939) 61 1595
- (14) BRUYN P. C.R. (1949) 228 1809
- (15) BRUYN P. C.R.(1949) 228 1953
- (16) CULLINANE, CHARD et LEY SHON. J. Chem. Soc. (1952) 376
- (17) GORE, Chemical Reviews. (1955) 55
- (18) BADDELEY, Quart. Rev. 1954 p. 355
- (19) ALEXANDER, Ionic Organic Reactions 1957 John Wiley
London p. 260
GOULD "Méchanism and structure in organic Chemistry"
1960 Hold Rinehart and Winston New-York p.450
INGOLD "Structure and mechanism in organic chemistry"
1953 Bell. London p. 295.
- (20) BROWN et JENSEN J. Am. Chem. Soc. (1958) 2291.
- (21) B.D. STEELE. J. Chem. Soc. (1903) 83 1470
- (22) MARTIN L.F. PIZZOLATE P. et WATERS. J. Am. Chem. Soc.
(1935) 57 2584
- (23) OLIVIE S.C. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1918) 37 205
- (24) ULICH et HEYNE Z. Physik. Chem. (1935) 41 509

- (25) Ulich H. et P.V.FRAGSTEIN. Ber (1939) 72 620
- (26) BROWN H.C. et YOUNG. J. Org. Chem. (1957) 22 719 et 724.
- (27) BROWN H.C. et BOLTO B. et K. JENSEN . J. Org. Chem.
(1958) 23
- (28) SMEETS F. et J. VERHULST. Bull. Soc. Chim. Belge (1954)
63 439
- (29) SUSZ et COOKE. Helv. Chim. Acta (1954) V 1273 et 1287
- (30) SUSZ et WUHRMANN. Helv. Chim. Acta (1953) p. 723 et 971
- (31) COOK. Canadian J. Of Chemistry (1953) 37 48
- (32) HANTZSCH . Z. Für Physik. Chem. (1907) 61 257
(1908) 62 626
(1908) 65 41
(1909) 68 204
Gazetta (1909) 39 i p.120 39 ii p.512
(1911) 41 ii p. 645
Ber. (1922) 55 p. 953
(1925) 58 p. 941
(1930) 63 p. 1782 et 1789
- (33) ODDO et SCANDOLA. Z. Für Physik Chem. (1908) 62 243
(1909) 60 133
Gazetta(1908) 38 i p. 603
(1909) 39 i p. 569 39 ii p.1
(1910) 40 ii p. 163
- (34) ODDO et CASALINO Gazetta (1917) 47 ii p. 200 et 232
- (35) LEISTEN J. Chem. Soc. (1955) p. 298
(1956) p. 1572
- (36) ODDO . Gazetta (1918) 48 i p.17
- (37) GILLESPIE et LEISTEN J. Chem. Soc. (1954) p. 1 et 7
Quarterly Reviews (1954) 8 40
- (38) GILLESPIE J. Chem. Soc. (1950) 2473 à 2550
- (39) GILLESPIE et MILLEN; Quaterly Reviews (1948) 2 277
- (40) HAMMETT et DEYRUP J. Am. Chem. Soc. (1933) 55 1900
- (41) HAMMETT et TREFFERS J. Am. Chem. Soc. (1937) 59 1788
- (42) WILES . J. Chem. Soc. (1953) 986
- (43) HAMMETT et DEYRUP . J. Am. Chem. Soc. (1932) 54 2721
- (44) SZMANT et BROST J. Am. Chem. Soc. (1951) 4175
- (45) SZMANT et LAPINSKI J. Am. Chem. Soc. (1952) 4395
- (46) GRAHAM. Thèse Londres.
- (47) BRAUD J. Chem. Soc. (1948) 880
- (48) RUBIN et GIAUQUE. J. Am. Chem. Soc. (1953) 2447

- (49) NEWMANN et DENO J. Am. Chem. Soc. (1951) 73 3651
- (50) GILLESPIE et OUBRIDGE . J. Chem. Soc. (1956) 80
- (51) GILLESPIE et OUBRIDGE . J. Chem. Soc. (1956) 1925
- (52) GILLESPIE . J. Chem. Soc. (1957) 1804
- (53) GILLESPIE . J. Chem. Soc. (1953) 209
- (54) GILLESPIE et WASIF. J. Chem. Soc. (1953) p. 204-215
- (55) ANGUS et LECKIE . Trans. Faraday Soc. (1935) 31 958
- (56) BENNETT, BRAUD et WILLIAMS . J. Chem. Soc. (1946) 975
- (57) FLOWERS, GILLESPIE et WASSIF . J. Chem. Soc. (1956) 607
- (58) HAMMETT "Physical Organic Chemistry" Mac Graw Hill N.Y.
(1940
- (59) HAMMETT J. AM. Chem. Soc. (1932) 2721 et (1934) 67
- (60) HAMMETT J. J. Am. Chem. Soc. (1935) 827 et 2104
- (61) BRAND, J.C. JAMES, A. RUTHERFORD J. Chem. Physics (1952)
20 p. 530
- (62) EMELEUS, SHARPE "Advances in inorganic chem. and Radio
chemistry" Academic Press. vol. 1 p. 386.
- (63) PASCARD, C.R. Acad. Sci. (1955) 240 2162
- (64) GILLESPIE, R. J. J. Chem. Soc. (1950) 2493
- (65) GILLESPIE, R.J. J. Chem. Soc. (1950) 2537
- (66) GILLESPIE et OUBRIDGE J. Chem. Soc. (1956) 80
- (67) S. FENEANT. Mem. Serv. Chim. Etat (1948) 307
- (68) RAJESWARA, RAO, Indian J. of Physics (1940) 359
- (69) ALAN et LECKIE Trans. Faraday Soc. (1936) 1700
- (70) MILLEN J. Chem. Soc. (1950) 2589
- (71) HANTZSCH. Z. Für Physik Chem. (1907) 61 257
- (72) ODDO et CASALINO. Gazzetta (1917) 47 (2) 200
- (73) E. BRINER, J.W. HOEKSTRA, B. SUSZ, Helv. Chim. acta (1935)
18 693
- (75) R.A. GRAY, GARETT, NEWMANN, J. Amer. Chem. Soc. (1950)
72 163
- (74) S.FENEANT-AYMARD. Mem. Serv. Chim. Etat (1952) 37 1,298
- (76) A.SIMON et H. KRIEGSMANN Ber (1956) 89 1718
- (77) WEISBERGER "Chemical Applications of spectroscopy "
Intersciences publishers New-York 1945 p. 564
- (78) ITO et BERNSTEIN, Canad. J. of Chem. (1956) 34 170
- (79) J.P. MATHIEU "Spectres de vibration et symétrie des mo-
lécules et des cristaux " Hermann et Cie Paris 1945
p. 323

- (80) HERZBERG, "Infrared and RAMAN Spectra". Van Nostrand
New-York 1956
- (81) GILLESPIE J. Chem. Soc. (1950) 2997
- (82) LEISTEN, J. Chem. Soc. (1955) 298
- (83) GILLESPIE, J. Chem. Soc. (1956) 608
- (84) GILLESPIE, J. Chem. Soc. (1953) 209
- (85) GILLESPIE, J. Chem. soc. (1950) 2816
- (86) KOHLRAUSCH. "Der Smekal-Raman Effekt". Springer Berlin
1939
- (87) BELTON, NOWLAN, WHEELER, Sci. Proc. Royal. Dublin, Soc.
25 ³ 19
- (88) GOLD et HILTON J. Chem. Soc. (1955) 838
- (89) FRANCHIMONT C.R. Acad. Sci. (1881) p. 1055
- (90) MURRAY et KENYON J. Am. Chem. Soc. (1940) 62 1230
- (91) RUSSEL et CAMERON J. Am. Chem. Soc. (1938) 1345
- (92) ODDO et CASALINO Gazzetta (1917) 47(2) p. 232
- (93) CHEDIN, S.FENEANT, R. VANDONI Mem. Serv. Chim. Etat
35 (1950) p. 53
- (94) VAN PESKI Rec. Trav. Chim. (1921) 50 p. 103
- (95) BENFORD et INGOLD J.C.S. (1938) p. 929
- (96) CALCOTT W.S., F.L. English et O.C. WILBUR Ind. Eng.
Chem. (1925) 17 942
- (97) MASHENTSEV. J. Gen. Chem. (USSR) (1941) 11 1235
- (98) G.M. BENETT J.C. BRAND, J.C. JAMES, J.C. SAUNDERS,
G. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (1947) p. 474.
- (99) HINE "Physical organic Chemistry" Mac Graw Hill New-York
1956 p. 68
- (100) DOUMANI U.S. Patent (1946) Nov. 2411 823.
- (101) E.D. HUGUES, C.K. INGOLD, REED, J.C.S. 2400 (1950)

TABLE DES MATIERES

---+---+---+---

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.....	6
PREMIERE PARTIE.....	14
CHAPITRE I	
Structure des solutions d'acide et d'anhydride acétique dans l'acide sulfurique.....	14
CHAPITRE II	
Structure des solutions d'halo- génures d'acétyle dans l'acide sulfu- rique.....	46
CHAPITRE III	
Mécanisme de formation des so- lutions d'anhydride acétique et d'halo- génures d'acétyle dans l'acide sulfurique	56
PARTIE EXPERIMENTALE DES CHAPITRE I et II.....	68
DEUXIEME PARTIE.....	76
INTRODUCTION.....	76
CHAPITRE IV	
Mécanisme de l'acylation de l'anisol par les halogénures d'acétyle catalysée par l'acide sulfurique.....	80
CHAPITRE V	
Mécanisme de l'acylation de l'anisol par l'anhydride acétique cata- lysée par l'acide sulfurique.....	98
PARTIE EXPERIMENTALE DES CHAPITRES IV et V.....	116
CONCLUSION.....	124

---+---+---+---

2^e THÈSE

Propositions données par la Faculté

Étude des perturbations des fréquences infra-rouge et raman

Vu et approuvé :
Montpellier, le 30 Mai 1961
Le Doyen,

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 5 Juin 1961
Le Recteur,

ACADEMIE DE MONTPELLIER

Rectorat

SERVICE IMPRIMERIE

2, Prq St Jaumes

Montpellier
